Kontraktionen und Ausdehnungskoeffizienten kolloidaler Lösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

ACAD. LUDWIGSBAT. BIBL.

vorgelegt von

Josef Frank

aus Regensburg.

Tag der mündlichen Prüfung: 8. Februar 1911.

Erlangen.

K. B. Hof- und Universitätsbuchdruckerei von Junge & Sohn.

1911.

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Wiedemann
Dekan: Herr Professor Dr. Noether.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

A. Kontraktionen . . . . . 5—35
I. Einleitung 5
II. Eigene Versuche 12
1. Gelatine-Wassergemische 12
a) Herstellung der Gemische 12
b) Bestimmung des Prozentgehaltes 15
c) Bestimmung der spez. Gewichte 23
d) Berechnung der Kontraktion 28
2. Stärke 31
a) Herstellung der Gemische 31
b) Bestimmung des Prozentgehaltes 32
c) Bestimmung der spez. Gewichte 33
d) Berechnung der Kontraktionen 33
B. Ausdehnung von Gelatine-Wassergemischen . . . . . 35—53
I. Einleitung 35
II. Eigene Versuche 39
a) Beschreibung des Apparates 39
b) Verwendung des Apparates 42
c) Messungen 45
d) Zusätze von Glyzerin zu Gelatine-Wassergemischen . . . 51
e) Resultate 52
C. Ausdehnung von Kolophonium . . . . . 54—60
a) Herstellung der Substanzen mit und ohne Zusätzen von Terpentinöl 54
b) Kontraktion 55
c) Messungen 56
d) Resultate 59

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543501_0125

Einleitung.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Kolloide haben in letzterer Zeit in erhöhtem Maße die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, weil bei ihnen die bei den Kristalloiden beobachteten Tatsachen mannigfaltige Abweichungen zeigen, und weil es für ein volles Verständnis der Vorgänge an der Materie von Bedeutung ist, sie nicht nur in einer Erscheinungsform der Untersuchung zu unterwerfen. Daß dabei auch die praktische Bedeutung der Kolloide eine Rolle gespielt hat, ist sicher. Ganz überwiegend sind aber bisher wässerige Lösungen in den Kreis der Betrachtungen gezogen worden, und zwar vor allem solche von Eiweißstoffen, Leimarten, Metallen, Kieselsäure u. s. w. Nur sehr wenige Angaben finden sich in der Literatur über das Verhalten der Harze mit und ohne Zusätze von nicht kolloidalen Flüssigkeiten. Ferner liegen außer Versuchen über Koagulationsfähigkeit, Elastizität, innere Reibung nur wenige Untersuchungen über das physikalische Verhalten vor. Die folgende Untersuchung soll hierzu einen kleinen Beitrag liefern, und zwar soll eine der einfachsten physikalischen Eigenschaften näher verfolgt werden, nämlich die Volumenänderung bei der Wasseraufnahme, bezw. Lösung von Kolloiden, durch Gelatine und Stärke, die Ausdehnung der dabei entstehenden Gemenge mit der Temperatur, und ferner die Ausdehnung von Kolophonium mit verschiedenen Zusätzen von Terpentinöl bei wachsender Temperatur. Aus der Literatur sei nur einiges Wenige mitgeteilt.

F. Hofmeister[1]) hat in übersichtlicher Weise die verschiedenen Fälle, die bei der Wasseraufnahme durch poröse Körper, bezw. bei der Quellung auftreten können, folgendermaßen angegeben:

1. Ein poröser Körper, der nach außen offene Hohlräume besitzt, nimmt in diese Flüssigkeit auf, ohne daß er dabei seine Form ändert. Diesen Vorgang nennt man nach Fick kapillare Imbibition.

2. Ein poröser Körper nimmt in Hohlräume, die aber nicht wie im vorhergehenden Falle mit Luft gefüllt sind, sondern mit leicht löslichen Substanzen, durch Endosmose Flüssigkeit auf. Diesen Vorgang nennt man Imbibition durch Endosmose. Diese beiden Fälle interessieren uns hier nicht.

3. Ein homogener Körper, also ohne Poren, nimmt Flüssigkeit auf durch die sogen. molekulare Imbibition. Es tritt dabei meistens eine Volumenveränderung ein. Unter diese Gattung sind die meisten Quellungserscheinungen z. B. des Leims, der Gelatine u. s. w. zu rechnen. Eine scharfe Trennung dieser drei Fälle wird sich nicht immer durchführen lassen.

Die aufgenommene Flüssigkeitsmenge von einem solchen quellbaren Körper schreitet bis zu einer gewissen Grenze, einem Maximum, fort. Dieses hängt ab von der chemischen Natur des Körpers, wie der Flüssigkeit, der Temperatur, der inneren Reibung und den Kräften, die bei ihrer Berührung ins Spiel treten, über die wir aber noch sehr wenig wissen. Man drückt das oft so aus, daß die Quellung von der Oberflächenspannung an der gemeinsamen Oberfläche des quellenden Körpers und der umgebenden Flüssigkeit abhängt, doch kann der Begriff der Oberflächenspannung nicht in dem gewöhnlichen Sinne genommen werden. Zu beachten ist, daß es nicht gleichgültig ist, ob man den quellenden Körper mit der flüssigen oder gasförmigen Phase der Flüssigkeit in Berührung bringt.

---

[1]) F. Hofmeister, Archiv f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 27, 395. 1890.

So fand z. B. P. v. Schröder[1]), daß das Quellungsmaximum von Gelatine in umgebendem Wasserdampf geringer ist als in Wasser.

Noch weit größere Unterschiede ergeben sich, wenn man nicht reines Wasser mit Gelatine in Berührung bringt, sondern die Lösung eines Salzes, das auf das Wasser eine Anziehung ausübt. Diese Verhältnisse sind vielfach untersucht worden, hier sollen zur Orientierung nur die Ergebnisse von F. Hofmeister[2]) mitgeteilt werden. F. Hofmeister fand, daß durch die Gegenwart von Salzen in der Quellungsflüssigkeit die Quellung mehr oder minder beeinflußt wird, ferner bei Einwirkung von Kochsalzlösung auf Leimplatten, daß die Wasser- wie die Salzaufnahme von der Konzentration der Salzlösung abhängig ist. Und zwar steigt bei einer zunächst trockenen Leimplatte die Wasseraufnahme mit der Konzentration der Salzlösung bis zu einem Maximum und fällt bei weiterer Steigerung der Konzentration wieder ab. Die Salzaufnahme ist der Konzentration der Lösung proportional. Die Wasseraufnahme aus der Lösung ist größer wie aus reinem Wasser. Ist der Leim schon vorher gequollen und wasserhaltig, so nimmt die Leimplatte mehr Salz wie Wasser auf.

Für den zeitlichen Verlauf der Quellung von Leimplatten hat F. Hofmeister[3]) folgende Gleichung aufgestellt:

$$W = P\left(1 - \frac{1}{1 + \frac{c}{d}t}\right),$$

wo W die von der Gewichtseinheit trockner Substanz aufgenommene Wassermenge ist, t die Zeit in Minuten, P die maximale von der Gewichtseinheit aufnehmbare Wassermenge, d die Dicke der Platte und c eine Konstante. Die Gleichung stellt eine Hyperbel vor.

---

[1]) P. v. Schröder, Ztschr. f. physik. Chem. **45**, 75. 1903.

[2]) F. Hofmeister, Archiv f. experiment. Pathol. u. Pharmakol. 28, 210. 1891.

[3]) F. Hofmeister a. a. O.

An Stelle dieser Gleichung hat W. Pauli[1]) folgende aufgestellt:

$$\frac{dQ}{dt} = R\,(M - Q),$$

hierbei ist Q der Quellungsgrad zur Zeit t, M das Quellungsmaximum, R eine Konstante. Dieses Gesetz gilt aber nur für Platten von sehr geringer Dicke. Dieser suchte P. v. Schröder[2]) durch folgende Formel Rechnung zu tragen:

$$\frac{dx}{dt} = k' \frac{a - x}{w \cdot x}.$$

Hierbei ist x die Wassermenge, die während der Zeit dt aufgenommen wird, w der Wassergehalt zur Zeit dt, a das Maximum der Wasseraufnahme, k' eine Konstante. Auf die Einwendungen von W. Pauli gegen diese Änderung seiner Formel soll hier nicht eingegangen werden.

Bei der Quellung eines Körpers tritt eine Wärmeentwicklung auf. Nachdem bereits Duvernay und C. Ludwig eine solche bei der Quellung verschiedener Kolloide festgestellt haben, haben E. Wiedemann und Ch. Lüdeking[3]) die Wärmeentwicklung bei Quellung von Gelatine, Gummiarabikum, Agar-Agar u. s. w. gemessen. Ihre Resultate wurden von W. Pauli zum Teil bestätigt. H. Rodewald[4]) auch zusammen mit A. Kattein[5]) untersuchte die Wärmeentwicklung bei Quellung von natürlicher und künstlich hergestellter Stärke mit verschiedenem Wassergehalt. Er fand, daß die Wärmeentwicklung mit steigendem Wassergehalt der Stärke nach einem bestimmten Gesetze abnimmt.

H. Rodewald und A. Kattein[5]) bestimmten auch die spez. Wärme der Weizenstärke. Sie fanden, daß mit zu-

[1]) W. Pauli, Pflügers Archiv **67**, 219. 1897.

[2]) P. v. Schröder a. a. O.

[3]) E. Wiedemann u. Ch. Lüdeking, Wied. Ann. **25**, 145. 1885.

[4]) H. Rodewald, Ztschr. f. phys. Chem. **24**, 193. 1897 und **33**, 592. 1900.

[5]) H. Rodewald und A. Kattein. Ztschr. f. phys. Chem. **33**, 540; und 579. 1900.

nehmendem Wassergehalt die spez. Wärme ab und dann wieder zu nimmt.

Bei der Quellung ist ferner das Volumen der Mischung kleiner als die Summe der Volumina der beiden Komponenten. Es tritt also eine Kontraktion ein. Ehe ich zur Besprechung der Versuche von Ch. Lüdeking gehe, an die sich die meinen anschließen, sei die Besprechung einiger anderer vorausgeschickt, obschon diese zeitlich nach den Lüdekingschen liegen. G. Quincke[1]) zeigte die Kontraktion für Eiweiß, Knorpel und tierische Membranen mit Hilfe eines Dilatometers und auch durch Bestimmung des spezifischen Gewichts vor und nach der Quellung, ähnlich wie in den später aufgeführten Versuchen von Lüdeking. So fand Quincke das spezifische Gewicht des gequollenen Rippenknorpels vom Kalbe zu 1,0892, während er es nur zu 1,0826 berechnete. W. Pauli[2]) wies die Kontraktion an Tragantgummi folgendermaßen nach. In den Kork eines Glaskolbens war ein Steigrohr eingeführt, das fast bis auf den Boden des Kolbens reichte. Der Kolben selbst war bis zur Hälfte mit Wasser gefüllt, und dieses durch Einblasen von Luft in das Steigrohr getrieben. Eine Tüte, gefüllt mit pulverisiertem Tragantgummi, war schon vorher in den Kolben gebracht und über dem Wasser festgehalten worden. Durch Schütteln fiel das Pulver sodann in das Wasser und alsbald sank die Wassersäule in dem Steigrohr, wodurch das Auftreten der Kontraktion gezeigt war.

H. Rodewald[3]) untersuchte die Volumenkontraktion der Stärke beim Quellen in Wasser. Bei der großen Hygroskopizität der Stärke ging er hier wie auch schon bei der Bestimmung der Quellungswärme nicht von einer vollständig ausgetrockneten Stärke aus, sondern von einer lufttrocknen Stärke, wie er sie nennt. Diese enthielt 16,33 % Wasser. Abgewogenen Mengen dieser Stärke entzog er mehr oder weniger Wasser und erhielt so verschiedene Stärke, die Wasser

[1]) G. Quincke, Pflügers Archiv 3, 332. 1870.

[2]) W. Pauli, Ergebnisse der Physiologie. 3. Jahrg. I. Abt. 161.

[3]) H. Rodewald a. a. O.

von 0 bis 16,33 % enthielten. Die Volumenkontraktionen fand er aus dem spezifischen Volumen der betreffenden Stärke in einem Pyknometer von bekanntem Volumen. Als Füllflüssigkeit benutzte er Petroleumäther, in dem Stärke nicht quillt. Um das spezifische Volumen der lufttrockenen Stärke in gequollenem Zustand zu finden, brachte er statt Petroleumäther Wasser in das Pyknometer. Die Differenz der beiden spezifischen Volumina lieferte die Volumenkontraktion. Für den Zusammenhang der Quellungswärme mit der Volumenkontraktion ergibt sich aus der mechanischen Wärmetheorie folgende Gleichung:

$$\varrho = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}(\sigma' - \sigma) - \frac{\partial p}{\partial m} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}\right),$$

wobei ϱ die Quellungswärme ist, $\sigma' - \sigma$ die Differenz der obenerwähnten spezifischen Volumina, m die Menge der vollständig gequollenen Stärke, und endlich p, v, T die übliche Bedeutung haben. Indem H. Rodewald diese Gleichung für die vollständig getrocknete und die lufttrockene Stärke anwendete, erhielt er für $\frac{\partial p}{\partial T}$ den Wert 1,750 und für $\frac{\partial p}{\partial m} \cdot \frac{\partial v}{\partial T}$ den Wert $= -0{,}00507$. Diese Werte setzte er in die obige Gleichung ein und bekam:

$$\varrho = 273\ ((\sigma' - \sigma)\ 1{,}750 - 0{,}00507).$$

Es sei nebenbei bemerkt, daß er seine Bestimmungen bei 0 Grad ausführte. Diese Gleichung gestattet, die Volumenkontraktion oder die Quellungswärme zu berechnen, je nachdem die eine oder andere Größe gegeben ist. Für die Abhängigkeit der Volumenkontraktion vom Wassergehalt konnte er folgende Gleichung aufstellen:

$$c \cdot w = \lg (\sigma' - \sigma)_o - \lg (\sigma' - \sigma)_w.$$

Hier ist: $(\sigma' - \sigma)_o$ die Volumenkontraktion beim Wassergehalt O, $(\sigma' - \sigma)_w$ diejenige beim Wassergehalt w, c eine Konstante. c berechnet sich zu 0,0423 und $(\sigma' - \sigma)_o$ ist 0,0631, so daß obige Gleichung die Gestalt annimmt:

$$\lg (\sigma' - \sigma)_w = 0{,}8000 - 2 - 0{,}0423\ w.$$

Die gefundenen Werte stimmen ziemlich gut mit den aus dieser Gleichung berechneten überein.

Ch. Lüdeking[1]) untersuchte in seiner Arbeit über das physikalische Verhalten von Lösungen der Kolloide die bei Mischung von Wasser und Gelatine auftretenden Volumenkontraktionen. Von 10, 25 und 50% Gelatine enthaltenden Gelatine-Wassergemischen bestimmte er das spezifische Gewicht. Dazu wog er feste Stücke aus den einzelnen Gemischen in Luft und in Wasser. Hierbei vernachlässigte er die Menge Wassers, die während der allerdings kurzen Wägung aufgenommen wurde. Aus dem vorher festgestellten spezifischen Gewicht der reinen Gelatine konnte er das spezifische Gewicht für die obengenannten Gemische nach der Mischungsregel berechnen. Da der berechnete Wert der einzelnen Gelatine-Wassergemische kleiner war, als der experimentell bestimmte, schloß er auf eine Verdichtung des Wassers bei der Mischung mit Gelatine. Er fand, daß 1 g Wasser in der 50 prozentigen Mischung nur 0,902 ccm, in der 25 prozentigen 0,937 ccm und in der 10 prozentigen 0,961 ccm einnahm. Den Nachweis für die Verdichtung des Wassers bei der Mischung mit Gelatine führte er auch in folgender Weise: Ein Stück einer beliebigen Mischung von Gelatine mit Wasser wog er in Wasser, ließ das Stück einige Zeit lang trocknen und wog es wieder in Wasser. So wog ein Stück aus einem 50 prozentigen Gemische zu Anfang 1,766 g, nach 24 Stunden 1,740 g, nach 32 Stunden 1,734 g, nach 36 Stunden 1,724 g. Daraus, daß der Körper an Gewicht verloren hatte, zog er folgende Schlüsse: „Entweder hat der Körper an Volumen zugenommen, an Substanz verloren, oder ein Teil (in diesem Falle Wasser), dessen spezifisches Gewicht größer ist als Eins, hat sich in einen solchen vom spezifischen Gewicht Eins verwandelt. Hat aber das verdunstete Wasser ein spezifisches Gewicht größer als Eins, so muß es in einem kondensierten Zustand gebunden sein". Die Richtigkeit dieser Schlußfolgerung suchte er auch noch folgender-

[1]) Ch. Lüdeking, Wied. Ann. 35, 552. 1888.

maßen nachzuweisen. Er stellte sich eine 20prozentige Mischung her und bestimmte wieder mittels eines ausgeschnittenen Stückes ihr spezifisches Gewicht. Dann ließ er das Stück allmählich austrocknen und bestimmte von Zeit zu Zeit den Prozentgehalt und das jeweilige spezifische Gewicht. Auf die Unterschiede zwischen den von Lüdeking und den von mir gefundenen Resultaten werde ich später zu sprechen kommen. Lüdekings Resultate stehen im Einklang mit dem kalorimetrischen Verhalten der Gelatine-Wassergemische und der Tatsache, daß die letzten Reste Wasser nur sehr schwer entweichen (vgl. weiter unten), sowie damit, daß die Dampfspannung der Gelatinewassergemische etwas kleiner als die des reinen Wassers ist, wie Ch. Lüdeking[1]) und G. Tammann[2]) gezeigt haben. A. Hagenbach[3]) bestätigte diese Resultate, nur für tiefere Temperaturen fand er größere Abweichungen.

Eigene Versuche.

Im Anschluß an Lüdeking habe ich den Zusammenhang zwischen der Kontraktion des Wassers in Gelatine-Wassergemischen und dem Prozentgehalt an Gelatine genau untersucht. Und zwar stellte ich mir Mischungen von verschiedenem Gelatinegehalt her, bestimmte ihre spezifischen Gewichte und das der reinen Gelatine und berechnete aus diesen Daten die Kontraktionen.

Herstellung der Gemische.

Zur Herstellung aller Gelatine-Wassergemische benützte ich ein und dieselbe Sorte sehr reiner Gelatine, die mir die Gelatinewerke in Höchst a M. kostenlos überließen, wofür ich ihnen auch an dieser Stelle meinen allerbesten Dank sage.

Nachdem die Gelatine in ca. 1 qcm große Stücke geschnitten war, wurde sie mit Wasser in einem Becherglas ge-

[1]) Ch. Lüdeking a. a. O.
[2]) G. Tammann, Mém. de l'Acad. de St. Petersb. (7) 35, 169. 1887.
[3]) A. Hagenbach, Wied. Ann. 65, 696. 1898.

mischt. Das Becherglas befand sich in einem erwärmten Wasserbad, dessen Temperatur auf 60° konstant gehalten wurde, da bei höherer Temperatur bekanntlich in der Gelatine Veränderungen eintreten. Die so hergestellten Gemische enthielten viele Luftbläschen, so daß sie keine homogenen Massen waren. Um diesen Mißstand zu vermeiden, benützte ich vor allem luftfreigemachtes Wasser. In einem starkwandigen Erlenmeyer-Kolben erhitzte ich destilliertes Wasser bis zum Sieden und evakuierte den Kolben zugleich. Die Gelatine selbst wurde in die Flasche K (s. Figur 1) gebracht. Durch einen Gummistopfen (g) führte ein mit einem Hahn abschließ-

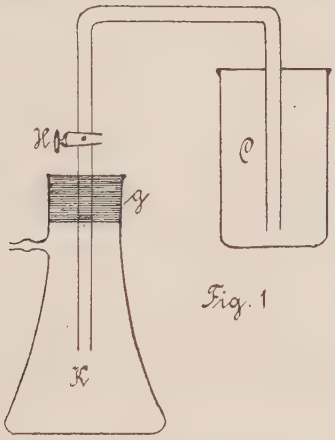


Fig. 1

barer Heber in den Glaszylinder (C), in den das luftfreie Wasser möglichst vorsichtig eingegossen wurde. Der Heber selbst war mit Wasser gefüllt. Durch Evakuieren wurde die zwischen den Gelatinestückchen befindliche Luft entfernt, dann durch den Hahn (H) das Wasser aus C langsam einströmen gelassen. K befand sich in einem Wasserbad von 60°. Die so hergestellten Mischungen zeigten keine Luftblasen, doch entstanden bei gelatinereicheren Mischungen Schichten von verschiedener Dichte. Um das zu prüfen, schnitt ich aus der obersten, der mittleren und der untersten Schicht Stücke aus und bestimmte in der später beschriebenen

Weise deren Prozentgehalt. Die oberste Schicht enthielt 9,5 % Gelatine, die mittlere 13,5, die unterste 17,3. Suchte ich durch Schütteln eine homogene Mischung herzustellen, so traten wieder Blasen auf, die besonders bei konzentrierteren Gemischen nur zum kleinsten Teil wieder verschwanden.

Zur Herstellung homogener Gemische verfuhr ich folgendermaßen: Nachdem das ganze Gemisch flüssig geworden war, führte ich in die Flasche K einen Rührer mit Gelenk ein (Figur 2). Am unteren Ende eines Stabes ist ein Blech in der abgebildeten Form angebracht. Diese Rührerschaufel konnte mittels des Gelenkes senkrecht zu dem Stab gestellt werden, oder in die Richtung des Stabes (Figur 2 und 3).

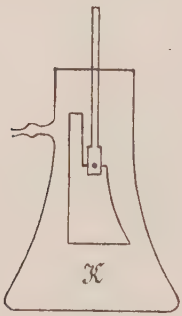


Fig. 2

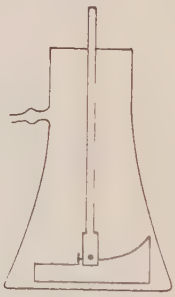


Fig. 3

In letzterer Stellung wurde der Rührer durch den engen Hals des Gefäßes eingeführt, innerhalb desselben aber durch Andrücken des breiteren Teiles der Schaufel an die Glaswand in die Stellung von Figur 3 gebracht. Zum Herausnehmen wurde der Rührer in der gleichen Weise wieder an die Wand gedrückt und zugleich langsam herausgezogen. Dann klappte der Rührer wieder zu und konnte herausgenommen werden. Durch kräftiges, aber vorsichtiges Rühren gelang es, vollständig homogene Gemische herzustellen. Ein Filtrieren war bei der großen Reinheit der Gelatine nicht nötig.

Bestimmung des Prozentgehaltes.

Da bekanntlich die Gelatine infolge ihrer Hygroskopizität immer mehr oder weniger wasserhaltig ist, ist der Prozentgehalt der Gemische an Gelatine, wie er sich aus den Gewichtsmengen von Gelatine und Wasser berechnet, höher als der wahre. Im Anschluß an spätere Versuche habe ich das Verhalten der gewöhnlichen festen Gelatine auf ihren Trockenzustand, bezw. daraufhin genauer untersucht, inwieweit sie Wasser aus der Atmosphäre anzieht. Ich nahm ein Stück und bestimmte das Gewicht davon. Es betrug ungefähr 1,35 g. Eine genaue Wägung war nicht möglich, denn die Gelatine gab während des Wägens Wasser ab. Während zwei Schwingungen waren bei einem Gewicht von 1,3537 g die Umkehrpunkte der schwingenden Zunge:

10,2 9,1 8,2
5,1 4,7.

Im Verlauf von zwei Schwingungen (die Dauer einer betrug 9,4 Sekunden) rückte die Einstellung um 1,2 Skalenteile nach links. (Ich zählte den Nullpunkt der Skala als 10. Skalenteil). Während 18,8 Sekunden hatte das Stückchen 0,44 mg Wasser abgegeben. Ich ließ dann das Gelatinescheibchen in einem nicht evakuierten Exsikkator über konzentrierter Schwefelsäure 43 Stunden lang trocknen. Das Gewicht der Scheibe war jetzt ungefähr 1,158 g. Bei dieser Wägung beobachtete ich das Gegenteil von obiger Erscheinung: die getrocknete Gelatinescheibe zog beständig Wasser an. Die Umkehrpunkte einiger aufeinanderfolgenden Schwingungsbogen waren:

7,9 8,9 9,9 10,9 11,9 12,9 13,9 14,9 15,9
12,1 13,0 13,8 14,5 15,2 16,0 16,8 17,5.

Für die erste halbe Schwingung wäre die Einstellung 10,0, für die letzte 16,65. Die Einstellung rückte also um 6,7 Skalenteile nach rechts innerhalb acht Schwingungen. Die Gewichtszunahme betrug also in 45,2 Sekunden 2,46 mg oder 0,2 %. Die lufttrockene Gelatine ist also sicher wasserhaltig, denn die obige Scheibe hat 0,136 g oder 14,5 % ihres Ge-

wichtes an Wasser abgegeben. Ich brachte nun destilliertes Wasser in den Exsikkator und ließ die eben getrocknete Gelatinescheibe wieder 43 Stunden in dem Gefäß, um zu sehen, ob die Gelatine, nachdem sie getrocknet worden war, noch so hygroskopisch ist. Tatsächlich ergab sich nun als ungefähres Endgewicht 1,56 g. Es war nicht möglich, das Gewicht genau anzugeben, da die Scheibe sehr schnell Wasser abgab. Erst nach Auflage von 1,5182 g konnte ich einige Umkehrpunkte beobachten, nämlich:

13,2 10,1 7,1 3,9 0,8
8,1 5,1 2,2 — 1.

Die Einstellungspunkte der ersten und letzten Schwingung sind 10,7 und — 0,1. Es rückte also der Einstellungspunkt während 37 Sekunden um 10,8 Skalenteile nach links, was einer Gewichtsabnahme von 4 mg entspricht. Die Abgabe betrug also in der gleichen Zeit mehr wie das Dreifache von der Aufnahme des Wassers. Die Scheibe selbst hatte wieder um mehr als 0,36 g oder um 30% ihres Gewichtes an Wasser aufgenommen.

Nachdem ich so gesehen, daß die feste Gelatine viel Wasser enthalten kann, mußte ich den Prozentgehalt der einzelnen Gemische erst nach ihrer Herstellung bestimmen. Diese Bestimmung gestaltete sich weit umständlicher, als anfänglich zu vermuten war, zumal, weil die Gelatine die letzten Wasserreste fester hält, als man wohl meist annimmt. Indes hat schon W. Pauli[1]) darauf hingewiesen, daß die ersten Anteile an Wasser ebenso leicht, wie bei einer freien Wasseroberfläche entweichen, während die letzten Anteile nur sehr schwer zu entfernen sind. Mit dieser Tatsache dürfte auch die große Hygroskopizität der Gelatine und anderes zusammenhängen. Von Interesse wäre es namentlich, die Dampfspannungen für diese letzten, festgehaltenen Wasserteile zu bestimmen, um zu prüfen, ob auch hier noch die Dampfspannung des in der Gelatine enthaltenden Wassers fast die gleiche ist, wie die des freien Wassers (vgl. oben).

[1]) W. Pauli a. a. O.

Die Bestimmung des Prozentgehaltes geschah in der Weise, daß ich Stücke eines der Gelatine-Wassergemische abwog, dann trocknete und wieder wog. Aus den beiden Gewichten P_1 und P_2 für das Gemisch vor und nach dem Trocknen ergibt sich der Prozentgehalt

$$p = \frac{P_2}{P_1} \cdot 100.$$

Zum Entfernen des Wassers aus den Gemischen schlug ich verschiedene Wege ein, die nacheinander neben den zugehörigen Belegen im folgenden enthalten sind.

1. Zunächst schnitt ich die Gemische in feine Scheiben, brachte sie in einen evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure und wog sie von Zeit zu Zeit. Die dabei erhaltenen Resultate waren durchaus unbefriedigend. Wog man das Gelatinegemisch erst und schnitt es dann, so hafteten leicht an dem Messer kleine Teilchen und das Gewicht des auszutrockenden Stückes wurde zu klein; verfuhr man umgekehrt, so lag das Bedenken vor, daß schon während des Schneidens Wasser abgegeben werde. Diese Fehlerquellen traten besonders bei verdünnten Gemischen auf. Bei dem Trocknen selbst bildete sich an der Oberfläche eine harte Schicht, die das Entweichen des Wassers aus dem Innern hinderte. Denn dieses kann nur durch Diffusion aus dem Innern an die Oberfläche treten.

2. Ich brachte Stückchen aus den Gemischen in kleine abgewogene Kölbchen, wog das Ganze und trocknete die Gemische, indem ich die Kölbchen in einem Wasserbad erhitzte und sie mit einer Wasserstrahlpumpe evakuierte. Dabei trat aber eine so starke Blasenbildung ein, daß Teile aus dem Kölbchen mit fortgerissen wurden. Um dies zu vermeiden, leitete ich einen trockenen Luftstrom, der vorher in Glasspiralen erwärmt wurde, an den zu trockenden Stückchen vorbei. Die Oberfläche trocknete zwar vollkommen aus, indes blieb, wie zu erwarten war, das Gemisch im Innern flüssig. Die obere Schicht konnte nicht einmal mehr bei 100° flüssig gemacht werden.

Ich verband dann beide Methoden. Zuerst leitete ich einen gewöhnlichen Luftstrom durch die Kölbchen, die sich in einem großen Wasserbad von nicht ganz 60° befanden. Die Bildung der festen Oberflächenschicht suchte ich dadurch zu verhindern, daß ich die Kölbchen beständig schüttelte. Dies geschah erst mit der Hand, später aber durch einen elektrisch betriebenen Schüttler (s. Figur 4). Auf einer exzentrischen Achse hingen an Haken aufgehängt freibeweglich die Kölbchen, durch die der Luftstrom geleitet wurde. Die Achse wurde durch einen Schnurlauf in Rotation versetzt und dadurch die Kölbchen in pendelnde Bewegung gebracht. Diese war anfangs nur gering, um ein Herausschleudern der Flüssigkeit zu vermeiden, später wurde sie gesteigert. Die Achse selbst war in der Mitte zweimal rechtwinklig abgebogen und so die Bewegungs-

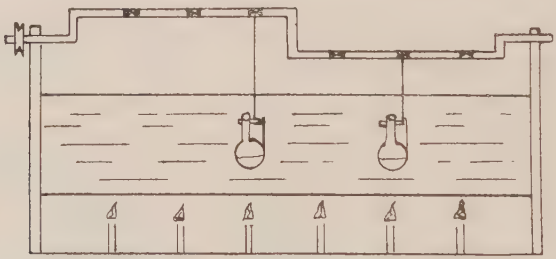


Fig. 4

richtung der Kölbchen auf der linken Hälfte der auf der rechten entgegengesetzt. Die einen wurden gehoben, die andern gesenkt. Dadurch wurde eine starke Bewegung des Wassers im Wasserbad vermieden. War das Gelatine-Wassergemisch in den Kölbchen dickflüssig geworden, so verband ich diese mit der Wasserstrahlpumpe und brachte sie in ein Wasserbad, dessen Temperatur konstant gehalten wurde. Um eine möglichst große Verdunstungsoberfläche zu haben, breitete ich das Gemisch auf der ganzen Wandung des Kölbchens aus. Das abgegebene Wasser wurde von Chlorkalzium absorbiert. Erschienen die ursprünglich gelblich gefärbten Gemische in den Kölbchen nach mehrstündiger Behandlung weiß, so glaubte

ich annehmen zu können, daß alles Wasser entfernt sei, und bestimmte das Gewicht des Kölbcheninhaltes. Von jedem Gelatine-Wassergemische trocknete ich drei bis vier Stücke gleichzeitig, einmal um eine Kontrolle zu haben und dann, um den Versuch nicht verloren geben zu müssen, falls der eine oder andere Kolben während des Versuches zerbrach; denn das an den Glaswänden haftende Gemisch riß beim Austrocknen Stückchen von dem Glase los, und nicht selten erhielt der Kolben dabei einen Sprung.

Die bei den einzelnen erwähnten Stücken gefundenen Prozentgehalte stimmten aber schlecht überein, obwohl sie unter gleichen Versuchsbedingungen mit tunlichster Ausschaltung aller Fehlerquellen untersucht waren. So erhielt ich z. B. bei einem Gemisch, das nach seiner Herstellung etwa 25 % Gelatine unter der Voraussetzung, daß sie wasserfrei gewesen wäre, hätte enthalten sollen, als Prozentgehalte folgende Werte:

18,90, 18,56, 18,37, 19,12.

Zwischen dem höchsten und tiefsten Wert besteht eine Differenz von 0,45 oder ungefähr 4 %. Der geringere Wert ergibt sich daraus, daß die feste Gelatine, wie früher gezeigt, schon Wasser enthält. Da nun die Resultate für die Bestimmung des Prozentgehaltes voneinander so stark abwichen, vermutete ich, daß die einzelnen Stückchen noch nicht ganz ausgetrocknet waren; daher führte ich den Trockenprozeß noch weiter. Nach mehreren Stunden bestimmte ich das Gewicht von neuem und fand eine Abnahme um 1—2 % des Gewichtes. Um ganz sicher zu gehen, trocknete ich die Stückchen solange, bis das Gewicht der einzelnen konstant blieb. Dann konnte ich ziemlich sicher annehmen, daß alles Wasser entfernt sei. Doch nach sechs- bis achttägigem Trocknen war dies noch nicht erreicht. Ich verwandte nun statt der Wasserbäder Luftbäder, um zu höheren Temperaturen übergehen zu können. Es zeigte sich aber, daß die schon stark ausgetrocknete Gelatine bei höherer Temperatur (120—130°) sich leicht schwärzte. Dann mußten bei diesen Temperaturen

Bestandteile der Gelatine überdestillieren. Ich kehrte deshalb zu Luftbädern zurück von der Temperatur 60°, bei der sicher keinerlei Destillation eintrat. Auch das Chlorkalzium wirkte nicht nach Wunsch. Die getrocknete Gelatine scheint diesem wieder Wasser zu entziehen; denn trotzdem ich den ganzen Tag trocknete, fand eine Gewichtszunahme der Gelatine statt. Ich benützte deshalb konzentrierte Schwefelsäure, die täglich gut umgerührt und oft erneuert wurde. Um das Trocknen noch zu beschleunigen, nahm ich so große Stücke, daß sie getrocknet nur 0,5 g wogen. Führte ich die Wägung auf 0,2 mg genau aus, so erreichte ich eine Genauigkeit von 0,5 %. Die kleineren Mengen aber konnte ich auf der großen Oberfläche des Kölbchens ganz ausbreiten, dadurch wurde die Gelatineschicht dünner und trocknete infolge dessen rascher aus.

Daß diese Methode endlich zu befriedigendem Resultate führte, geht aus folgenden Beispielen hervor:

3 Stücke aus einem Gemisch I, II, III hatten die Gewichte:

6,931 g 8,313 g 9,972 g.

Die senkrechten Kolumnen enthalten die Gewichte der Stücke = g und den daraus berechneten Prozentgehalt = p, Die Wägungen W standen voneinander um je einen Tag ab, während dessen das Trocknen fortgesetzt wurde.

Tabelle 1.

	I		II		III	
W	g	p	g	p	g	p
1	0,850	12,26	0,993	11,95	1,203	12,06
2	0,817	11,79	0,971	11,68	1,182	11,85
3	0,817	11,79	0,967	11,63	1,163	11,64
4	0,811	11,70	0,959	11,53	1,149	11,52
5	Der Kolben, in dem sich dieses Stück befand, zerbrach während des Trocknens.		0,949	11,41	1,151	11,54
6			0,945	11,37	1,120	11,23
7			0,927	11,14	1,117	11,20
8			0,925	11,13	1,115	11,18
9			0,924	11,11	1,114	11,17

2. Beispiel. Das Gewicht des Stückes I (nicht getrocknet) war 2,1569 g, des Stückes II 1,3081 g und von III 0,9176 g.

Nach 11. wurden noch Wägungen ausgeführt. Doch hier ergab sich eine Gewichtszunahme. Es war die Gelatine zu hygroskopisch geworden. Die Größen w, g, p haben die gleiche Bedeutung wie in vorhergehendem Beispiel.

Tabelle 2.

	I		II		III	
W	g	p	g	p	g	p
1	0,9604	44,52	0,5304	40,55	0,3539	38,57
2	0,8032	37,24	0,4983	38,09	0,3443	37,52
3	0,7953	36,87	0,4819	36,84	0,3367	36,69
4	0,7742	35,89	0,4762	36,40	0,3339	36,39
5	0,7684	35,53	0,4752	36,33	0,3297	35,93
6	0,7656	35,50	0,4730	36,16	0,3280	35,75
7	0,7622	35,34	0,4681	35,78	0,3265	35,58
8	0,7623	35,34	0,4673	35,72	0,3268	35,62
9	0,7606	35,26	0,4663	35,65	0,3257	35,41
10	0,7603	35,25	0,4657	35,61	0,3249	35,41
11	0,7594	35,21	0,4656	35,59	0,3240	35,31

Von Gemischen, die 40 und mehr Prozent Gelatine enthielten, bestimmte ich direkt durch langes Trocknen den Prozentgehalt. Bei Gemischen von weniger als 40% verfuhr ich in folgender Weise. Nachdem der Prozentgehalt eines Gemisches mit zirka 40% Gelatine in der besprochenen Weise festgestellt, und auch das spezifische Gewicht davon ermittelt war, konnte ich die übrigen Prozentgehalte der Gemische in bequemerer Weise bestimmen. Dazu ging ich von dem etwa 40prozentigen Gemische aus. Ein solches von höherem Prozentgehalt ließ sich dazu nicht verwenden, da es auch nach dem Schmelzen zu dickflüssig war und schon bei dem notwendigen Umgießen erstarrte. Von dem 40prozentigen Gemisch goß ich verschiedene Mengen in eine Anzahl von abgewogenen Glaskolben, verschloß diese sofort mit Gummistopfen und wog sie. Alsdann wurde so viel Wasser in jeden Kolben gegossen, daß ich Lösungen erhielt, deren Prozentgehalt um fünf Einheiten abstanden. Die Kölbchen wurden dann in ein Wasserbad von 60° gebracht. Es wurden

dabei nur so kleine Kolben benützt, daß die Gemische sie möglichst ausfüllten, so daß sich wenig Wasserdampf unter dem Stopfen befand. Dieser hätte zu Fehlern geführt. War das Gemisch in den Kölbchen homogen geworden, so wurden die Kölbchen nochmals gewogen, um das Gesamtgewicht zu erhalten. Um die zu den spezifischen Gewichtsbestimmungen erforderlichen Stücke von den Gemischen zu erhalten, wurden die in obiger Weise hergestellten Gemische in Kristallisierschalen gegossen. Da die in warmem Zustand eingegossenen Mengen reichlich Wasser abgaben, brachte ich die Schalen in ein mit Wasserdampf gesättigtes Glasgefäß, doch ohne besonderen Erfolg. Ich beseitigte diesen Mißstand erst dadurch, daß ich Paraffinöl auf die Gemische goß. Zur Herstellung von Gemischen mit höherem Prozentgehalte an Gelatine machte ich mir die starke Hygroskopizität der Gelatine zunutze. Klein geschnittene feste Gelatine ließ ich in einem abgeschlossenen Gefäß über Wasser kürzere oder längere Zeit stehen, evakuierte das Gefäß auch nötigenfalls. So erhielt ich 70 und 80 % Gelatine enthaltende Gemische: diese wurden wie schon erwähnt, durch Trocknen analysiert.

Bei den endgültigen Versuchen über die spezifischen Gewichte ging ich von einem 36,238 % Gelatine enthaltenden Gemische aus. Aus der folgenden Tabelle sind die hergeleiteten Verdünnungen ersichtlich.

Tabelle 3.

Nr. der Kölbchen	I	II	III	IV	V	VI	VII
Eingegossene Menge des Ausg.-Gemisches . .	8,265	14,566	15,334	22,579	31,163	35,314	41,128
Menge der enthaltenen reinen Gelatine . .	2,995	5,278	5,557	8,182	11,293	12,798	14,904
Gewicht d. hergeleiteten Mischung	53,741	59,536	48,878	50,997	62,305	52,397	52,774
Prozentgehalt	5,573	8,866	11,369	16,044	18,125	24,423	28,242

Sämtliche Wägungen wurden mit einem kalibrierten Gewichtssatz ausgeführt.

Bestimmung der spezifischen Gewichte.

Die spezifischen Gewichte der einzelnen Gemische bestimmte ich durch Wägung in Luft und in Petroleum. Um einen Wasserverlust der Gemische während der Wägung in Luft zu vermeiden, wog ich die Stücke in einem kleinen Glasgefäße, das mit einem eingeschliffenen Glasstöpsel gut abgeschlossen war. Das spezifische Gewicht des Petroleums bestimmte ich mit einem Sprengelschen Pyknometer, um die Korrektion auf gleiche Temperaturen ausführen zu können. Das Pyknometer wurde mit destilliertem Wasser gereinigt und im Trockenofen durch Durchstreichen von Luft getrocknet. Erst wurde es leer, dann gefüllt mit luftfrei gemachtem Wasser von einer bestimmten Temperatur gewogen. Dann wurde es wieder getrocknet und mit Petroleum durchspült, endlich damit gefüllt, in einem Wasserbad auf verschiedene Temperaturen gebracht, außen getrocknet und gewogen. Daß die Flüssigkeit in dem Pyknometer nur bis zur Marke in der Kapillare reichte, gelang mir statt durch Abtupfen mit Filtrierpapier schneller und leichter, wenn ich durch eine Darmsaite von dem gleichen Querschnitt wie dem der Kapillare die Flüssigkeit bis zur Marke zurückschob. Am anderen Ende träufelte dann die Flüssigkeit ab. Beim Herausziehen der Darmsaite bildete sich hinter ihr ein luftverdünnter Raum und die Flüssigkeit wurde von dem anderen Ende des Gefäßes her durch den Luftdruck nachgeschoben. Dies ließ sich vermeiden, indem man beim Herausziehen das andere Ende mit dem Finger verschloß. Dies mußte ein- bis zweimal wiederholt werden. Ich bestimmte für vier Temperaturen (t) des für meine Untersuchung in Betracht kommenden Temperaturintervalles die spezifischen Gewichte (s), die aus folgender Tabelle ersichtlich sind.

Tabelle 4.

t	6,55°	10,45°	16,25°	21,35°	26,55°
s	0,8029	0,8011	0,7971	0,7933	0,7895

Trägt man die Temperaturen und die spezifischen Gewichte als Ordinaten, bezw. Abszissen in einem rechtwinkligen Koordinatensystem auf, so erhält man eine gerade Linie.

Die Stücke der Gemische hing ich beim Wägen in Petroleum nicht an einem Metallfaden auf, weil dieser die stark wasserhaltigen Gemische bei ihrer Weichheit leicht durchschnitt. Ich legte die Stücke auf ein mehrfach durchbohrtes Uhrglas, das an der Wagschale befestigt war. Da das im Petroleum hängende Uhrglas vor jeder Wägung austariert d. h. der jeweilige Nullpunkt bestimmt war, brauchte ich keine Korrektion für den Gewichtsverlust des eintauchenden Fadenstückes anbringen. Da die Dämpfung der Schwingung des Wagebalkens durch das im Petroleum eintauchende Stück sehr groß war, wurde jede Wägung wiederholt ausgeführt und aus den gefundenen Werten das Mittel genommen. Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts der 70 und 80% Gelatine enthaltenden Gemische wurde fast ebenso, wie bei derjenigen der reinen Gelatine verfahren. Wir besprechen zunächst diese.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes der reinen Gelatine schnitt ich sie in ganz kleine Stücke, um sie in ein Pyknometergefäß einfüllen zu können. Die geschnittene Gelatine trocknete ich in einem Exsikkator über Schwefelsäure eine Reihe von Tagen und schließlich noch nach dem oben beschriebenen Trockenverfahren. Dieses gleich anzuwenden, empfahl sich nicht, da die eng aneinanderliegenden Teilchen infolge der enthaltenden Feuchtigkeit zu einem Knäuel sich zusammenballten. War die Gelatine vollständig getrocknet, so wurde sie in das Pyknometer gefüllt. Da während des Einfüllens die Gelatine wieder Wasser angezogen hatte, wurde der Trockenprozeß nochmals durchgeführt. Dann wurde das Pyknometer mit Gelatine gewogen. Zur Bestimmung des Volumens der Gelatine mußte Petroleum in das Pyknometer gebracht werden. Daß dieses den Raum zwischen den einzelnen

Gelatineblättchen ganz ausfüllte, wurde mit Hilfe des nebenstehenden Apparates erreicht. (Figur 5.)

In das mit einem Glasschliff versehene Gefäß A wurde das Pyknometer gebracht. In B befand sich das Petroleum, Hahn a wurde geöffnet, b geschlossen und A evakuiert. Der Druck konnte am Manometer M abgelesen werden. Nachdem fast alle Luft entfernt, wurde a geschlossen, b etwas geöffnet, so daß das Petroleum von B langsam nach A getrieben wurde. Langsam füllte sich A. das Petroleum drang in das Pyknometer ein und füllte den Raum zwischen den einzelnen Gelatineteilchen ganz aus. A befand sich in einem großen Wasser-

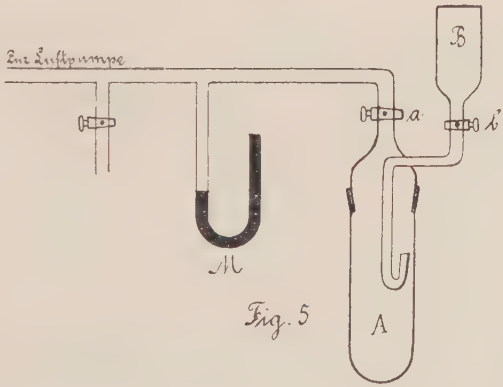


Fig. 5

bad, dessen Temperatur bestimmt wurde. Dann wurde das Pyknometer, gefüllt mit Gelatine und Petroleum, gewogen. Das Pyknometer wurde hierauf gereinigt und mit Petroleum gefüllt und wieder gewogen. Zur Kontrolle führte ich diese spezifische Gewichtsbestimmung mit zwei Pyknometern durch.

Das spezifische Gewicht der Gelatine ergibt sich aus folgender Formel:

$$s = \frac{p - P}{\frac{\Pi - P}{\sigma_0} - \frac{\pi - p}{\sigma}}.$$

Hierbei ist: P das Gewicht des leeren Pyknometers.
p „ „ „ Pyknometers mit Gelatine.
π „ „ „ Pyknometers mit Gelatine und Petroleum.
II „ „ „ Pyknometers mit Petroleum.
σ das spezifische Gewicht des Petroleums bei Temperatur t.
σ_0 das spezifische Gewicht des Petroleums bei Temperatur t_0.
Ich erhielt für das Pyknometer I bezw. II folgende Werte.

Tabelle 5.

	Pyknometer I	Pyknometer II
p	12,7694	10,7674
P	8,9292	6,8696
π bei 14,6°	18,4574	16,4178
„ 20,85°	18,4230	16,3859
„ 26,55°	18,3951	16,3630
II „ 24,20°	16,8233	14,7652

Das spezifische Gewicht bei 14,6° ergab sich zu 1,347 bezw. 1,344. Die Werte stimmen gut überein, (0.22 %). Die Abweichung ist dadurch zu erklären, daß die Glasstöpsel der Pyknometergefäße nicht immer ganz gleich aufsitzen und ferner, daß die Gelatine selbst immer mehr oder weniger kleine Luftbläschen in sich schließt, wie eine Betrachtung im Mikroskop zeigt. Die größeren Luftbläschen wurden aus den Gelatineblättchen sorgfältig ausgeschnitten.

Für das spezifische Gewicht bei
20,85° ergab sich 1,3463 bezw. 1,3444
26,55° „ „ 1,3462 „ 1,3448.

Die einzelnen Werte weichen wenig voneinander ab, so daß, wie zu vermuten war, die Ausdehnung der getrockneten Gelatine klein ist.

Mit dem gleichen Apparat bestimmte ich, wie erwähnt, auch die spezifischen Gewichte der an Gelatine reicheren Gemische. Da aber diese während des Auspumpens der Luft im Rohre A (s. Figur 5) Wasser verloren, so wog ich zunächst das Pyknometer, das mit einer beliebigen Menge Gelatine gefüllt war; dann goß ich so viel Petroleum ein, daß dieses die Gelatine vollständig bedeckte und brachte es in A. Dieses selbst tauchte ich in eine Kältemischung und evakuierte es. Durch die niedrige Temperatur war vermieden, daß beim Evakuieren flüchtigere Bestandteile des Petroleums überdestillierten. Nachdem durch Auspumpen alle Luft entfernt war, füllte ich, indem ich die Luft langsam in den Apparat strömen ließ, das Pyknometer vollständig mit Petroleum. Dann brachte ich es in ein Wasserbad von Zimmertemperatur.

Da nach den früheren Untersuchungen von Th. Schwedoff[1]) und E. Fraas[2]) über die Elastizität der Gelatine es nicht ausgeschlossen war, daß die Vorgeschichte des Gemisches auf das spezifische Gewicht von Einfluß sei, so habe ich in dieser Richtung einige Versuche, freilich mit negativem Erfolg, angestellt. Für ein Gemisch, das zunächst nur bei seiner Herstellung erwärmt worden war, ergab sich das spezifische Gewicht 1,129. Für eine andere Probe desselben, die längere Zeit auf etwa 60° erhitzt worden war, ergab sich nach dem Abkühlen das gleiche spezifische Gewicht. Ich konnte also annehmen, daß durch die bei der Herstellung der verdünnteren Gemische nochmalige Erwärmung auf 60° keine Änderung in der Dichte der Ausgangslösung stattgefunden hat. Damit ist natürlich nicht gesagt, daß bei stärkerem Erwärmen etwa auf 80 und 100° nicht doch solche Veränderungen eintreten können.

Im Anschluß hieran sei erwähnt, daß, wenn man das Volumen des Gemisches eine Stunde nach dem Eingießen 48 Stunden lang beobachtete, sich keine merkliche Änderung

---

[1]) Th. Schwedoff, Journ. d. Phys. 8, 341. 1889 und 9, 34. 1890.
[2]) E. Fraas, Wied. Ann. 53, 1074. 1894.

ergab. Während der ersten Stunde ließen sich, da erst nach dieser Zeit Temperaturgleichgewicht eingetreten war, keine Beobachtungen anstellen.

Berechnung der Kontraktion.

Wenn p der Prozentgehalt an Gelatine, σ das spez. Gewicht des Gemisches, s das der reinen Gelatine und das des Wassers = 1 ist, so ist das nach der Mischungsregel berechnete Volumen pro 100 Gewichtsteilen der Mischung:

$$V_{ber.} = \frac{p}{s} + \frac{100 - p}{1},$$

das gefundene Volumen $V_{gef.} = \frac{100}{\sigma}$.

Die Volumenänderung pro 100 Gewichtsteilen:

$$d = V_{ber.} - V_{gef.}$$

Bezogen auf das ursprüngliche Volumen ergibt sich die Kontraktion zu $\gamma = \frac{d}{V_{ber.}}$

Man kann entweder annehmen, daß an der Kontraktion sich beide Komponenten beteiligen, indes läßt sich der Anteil eines jeden in diesem Falle nicht berechnen, oder man nimmt an, daß allein das Wasser beteiligt ist, dann ist für die pro Volumeneinheit Wasser stattfindende Kontraktion:

$$\gamma_1 = \frac{d \cdot 1}{100 - p}$$

oder, daß allein die Gelatine beteiligt ist, dann ist die pro Volumeneinheit Substanz stattfindende Kontraktion:

$$\gamma_2 = \frac{d \cdot s}{p}.$$

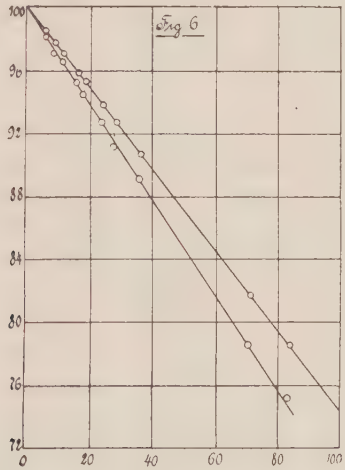
Die letzte Größe berechnet z. B. Rodewald bei seinen Messungen an Stärke.

Tabelle 6 enthält die Größen: p, s, $V_{ber.}$, $V_{gef.}$, d, γ_1, γ_2.

Tabelle 6[1]).

p	s	$V_{ber.}$	$V_{gef.}$	d	γ_1	γ_2
5,573	1,017	98,569	98,283	0,286	0,00303	0,069
8,866	1,028	97,723	97,284	0,439	0,00482	0,067
11,369	1,037	97,080	96,454	0,626	0,00706	0,074
16,044	1,051	95,880	95,118	0,762	0,00908	0,064
18,125	1,062	95,346	94,276	1,070	0,01307	0,079
24,423	1,084	93,729	92,255	1,474	0 01951	0,081
28,242	1,097	92,747	91,122	1,625	0,02265	0.077
36,275	1,129	90,685	88,540	2,145	0,03366	0,079
71,083	1,295	81,747	77,220	4,527	0,15655	0,085
83,605	1,330	78,537	75,182	3,355	0,20460	0,072

Nach den Zahlen der 3. und 4. Kolumne sind die Kurven in Figur 6 gezeichnet; dabei wurde als Abszisse der Prozent-



[1]) Vergleicht man die Zahlen der obigen Tabelle mit den von Ch. Lüdeking gefundenen, so zeigt sich zunächst, daß der Gang der Kontraktion mit zunehmendem Prozentgehalt bei den beiden der gleiche ist. Zwischen den einzelnen Werten ergeben sich aber größere Differenzen, die einmal darin liegen, daß die bei den Versuchen benützten Gelatinesorten verschieden sind;

gehalt an Gelatine, als Ordinate das berechnete bezw. das gefundene Volumen aufgetragen. Die beiden Kurven sind Gerade. Die Gerade, auf der die Punkte für die berechneten Volumina liegen, muß durch den Punkt $p = 0$, $V_{ber.} = 100$ und durch den Punkt $p = 100$, $V_{ber.} = \frac{100}{s}$ (Volumen der getr. Gelatine, gehen.

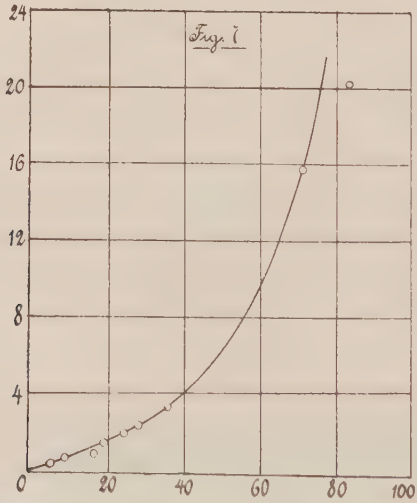
Aus diesen Kurven wie aus den Zahlen ersieht man, daß die berechneten wie die experimentell gefundenen Volumina mit steigendem Prozentgehalt linear abnehmen.

Die Werte für γ_2 zeigen, daß die Kontraktion auf die Volumeneinheit der Gelatine bezogen von dem Prozentgehalt unabhängig ist.

Als Mittelwert für γ_2 ergibt sich 0,075.

Die Kontraktion auf 1 g Gelatine bezogen ist = 0,056.

Dasselbe lehrt uns auch eine Betrachtung der Kurven in Figur 6.



die von mir verwandte hatte ein spez. Gewicht von 1,346, die von Ch. Lüdeking benutzte 1,412. Andererseits war früher wohl nicht bekannt, ein wie langes Trocknen erforderlich ist, um alles Wasser aus der Gelatine zu entfernen. Auch beachtete Ch. Lüdeking nicht, daß beim Trocknen an der Luft sich keine homogenen Stücke bilden.

Aus den Zahlen der vorletzten Kolumne (γ_1) ist die Kurve in Figur 7 gezeichnet, dabei wurde als Abszisse wieder der Prozentgehalt an Gelatine, als Ordinaten die zugehörigen Werte für γ_1 aufgetragen. Die Kontraktion auf die Volumeneinheit Wasser bezogen steigt, wie die Zahlen selbst und die Kurve (Figur 7) zeigt, mit wachsendem Prozentgehalt erst langsam, dann schneller an. Die Kurve ist eine gleichseitige Hyperbel, wie aus folgender Überlegung ersichtlich ist.

Es ist: $\gamma_1 = \frac{d}{100 - p}$.

Aus der Definition für γ_2 folgt, daß $d = \frac{\gamma_2 \cdot p}{s}$ ist.

Diesen Wert oben eingesetzt, ergibt:

$$p \cdot \gamma_1 - 100 \cdot \gamma_1 + \frac{\gamma_2}{s} \cdot p = 0.$$

Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen dem Prozentgehalt an Gelatine und der Kontraktion des Wassers auf die Volumeneinheit bezogen. Das ist aber die Gleichung einer gleichseitigen Hyperbel.

Für die zu dem Versuch verwandte Gelatine nimmt die Gleichung die spezielle Form an:

$$p \cdot \gamma_1 - 100 \cdot \gamma_1 + 0{,}0557 \cdot p = 0.$$

Daß die $p = 83{,}605$ entsprechenden Punkte nicht auf der Kurve in Figur 6 u. 7 liegen, erklärt sich aus einem kleinen Versehen während des Versuches.

Stärke.

Im Anschluß an die Versuche über die Gemische von Gelatine mit Wasser untersuchte ich solche von Stärke und Wasser in verschiedener Zusammensetzung. Da die Stärke-Wassergemische auch nicht bei höherer Temperatur flüssig sind, so mußte die Methode etwas abgeändert werden.

Herstellung der Gemische. Zu meinen Versuchen benützte ich stets dieselbe Weizenstärke, wie sie gewöhnlich

im Handel vorkommt. Sie wurde in einer Reibschale ganz fein gerieben und eine bestimmte Menge in ein ungefähr 3,59 cm weites und 20 cm langes Reagenzglas gebracht, das bereits mit einer abgewogenen Menge destillierten und luftfrei gemachten Wassers gefüllt war. Das Reagenzglas wurde dann in ein allmählich erwärmtes Wasserbad gebracht, dessen Temperatur unter der Verkleisterungstemperatur blieb. Nachdem die Stärke das Wasser aufgenommen, rührte ich das Gemisch mit einem Glasstab tüchtig um. Dadurch bildeten sich in dem Gemische Hohlräume, die es inhomogen machten. Übrigens war es sehr zweifelhaft, ob die Dichten in allen Schichten gleich waren; die oberste nahm wohl mehr von dem darüberliegenden Wasser auf, als die unterste. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, rührte ich, gleich nachdem das Reagenzglas in das Wasserbad gebracht worden war, das Gemisch kräftig um, so daß die Stärke gleichmäßig in dem Wasser verteilt war. Durch die beständige Wärmezufuhr quoll die Stärke allmählich, was man an dem größeren Widerstand beim Rühren merkte. Kurz vor dem vollständigen Quellen nahm ich den Glasstab heraus, und das Gemenge füllte den hinter dem Glasstab entstandenen Hohlraum vollkommen aus. Das Gemisch verblieb noch eine Zeitlang in dem Wasserbad, das ich allmählich abkühlen ließ. 48 Stunden nach dem Erkalten wurde von der gequollenen Stärke die Glashülle entfernt und aus den mittleren Schichten vollständig homogene Stücke für den Versuch ausgeschnitten.

Bestimmung des Prozentgehaltes. Da die Stärke bekanntlich sehr hygroskopisch ist, konnte der Prozentgehalt der Gemische erst nach ihrer Herstellung bestimmt werden. Dazu schnitt ich aus dem Gemisch möglichst dünne Streifen (bei größerer Dicke derselben stimmten die Kontrollwerte für den Prozentgehalt untereinander sehr schlecht überein), brachte sie in 3 bis 4 Kölbchen und trocknete sie nach der oben S. 18 beschriebenen Methode. Diese konnte bei Gemischen, die nur wenig Prozent Stärke enthielten und deshalb flüssig blieben, unverändert beibehalten werden.

Bestimmung des spez. Gewichtes. Zur Bestimmung des spez. Gewichtes wog ich Stücke von den Gemischen in Luft und in Petroleum. Das spez. Gewicht der flüssigen Gemische wurde mit einem Pyknometer bestimmt. Das spez. Gewicht der trockenen Stärke bestimmte ich in der gleichen Weise, wie das der trockenen Gelatine. Nur wurde die Stärke nicht wie sonst mehlartig zerrieben, da bei dem Evakuieren des Gefäßes A (siehe Figur 5) leicht kleine Stärketeilchen aus dem abgewogenen Pyknometer gerissen wurden, sondern nur in kleinere Stücke gebrochen und in der beschriebenen Weise sorgfältigst getrocknet. Das spez. Gewicht der getrockneten Stärke war 1,477.

Die Kontraktion wurde in der gleichen Weise wie bei der Gelatine berechnet.

Die folgende Tabelle enthält die Größen: p, $V_{ber.}$, $V_{gef.}$, d, γ_1, γ_2, die die gleiche Bedeutung wie im vorhergehenden Versuch haben.

Tabelle 7.

p	s	$V_{ber.}$	$V_{gef.}$	d	γ_1	γ_2
9,71	1,035	96,86	96,68	0,18	0,0020	0,027
14,04	1,055	95,46	94,82	0,64	0,0074	0,067
24,61	1,099	92,04	90,95	1,09	0,0145	0,065
29,46	1,123	90,48	89,02	1,46	0,0207	0,073
41,38	1,185	86,63	84,35	2,28	0,0389	0,081

Trägt man in einem rechtwinkligen Koordinatensystem die Prozentgehalte an Stärke als Abszissen, als Ordinaten die zugehörigen berechneten, bezw. gefundenen Volumina auf, so liegen diese Punkte je auf einer geraden Linie (s. Figur 8). Aus diesen Kurven wie aus den Zahlen in Kolumne 3 und 4 ist ersichtlich, daß mit steigendem Prozentgehalt die berechneten wie die experimentell gefundenen Volumina linear abnehmen.

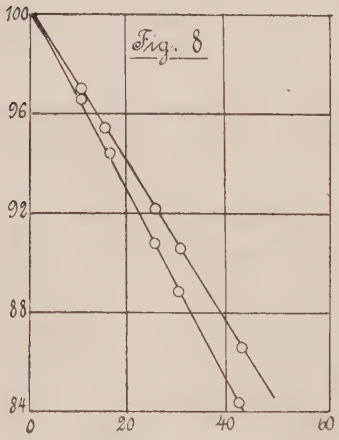
Die Werte für γ_2 zeigen mit Ausnahme des ersten[1]), daß

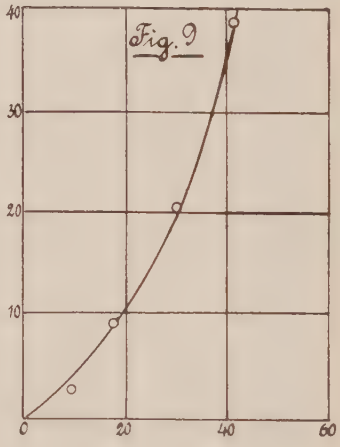
[1]) Bei der Bestimmung mit 9,71% Mischung scheint ein Versuchsfehler vorzuliegen.

die Kontraktion auf die Volumeneinheit der Stärke bezogen von dem Prozentgehalt unabhängig ist. Als Mittelwert für γ_2 ergibt 0,071.

Die Kontraktion auf 1 g Stärke bezogen = 0,048.

In Figur 9 wurde als Abszisse der Prozentgehalt an Stärke, als Ordinaten die aus der vorletzten Kolumne entnommenen Werte für γ_1 aufgetragen. Die Zahlen dieser Kolumne wie die Kurve in Figur 9 zeigen, daß die Kontraktion, bezogen auf die Volumeneinheit des Wassers, mit wachsendem Prozentgehalt nach einer hyperbolischen Kurve zunimmt. Eine analoge Betrachtung, wie oben S. 31





zeigt uns, daß die Kurve in Figur 9 wieder eine gleichseitige Hyperbel ist und zwar ist ihre Gleichung:

$$p \cdot \gamma_1 - 100 \cdot \gamma_1 + 0{,}048 \cdot p = 0.$$

Auf demselben Gebiete liegt, wie schon erwähnt, eine Reihe von Versuchen durch H. Rodewald[1]) vor. Da er aber von lufttrockner Stärke bei seinen Versuchen ausgeht und überhaupt andere Ziele verfolgt, so möge ein Hinweis auf diese Arbeit genügen. Nur bemerkt sei, daß p. 204 sich zweimal das spez. Volumen des Wassers zu $0{,}0_4 92$ statt zu $1{,}0_4 92$

[1]) H. Rodewald a. a. O.

angegeben findet, ferner weiter unten statt x_1, x_2, in der 3. Kolumne der Tabelle 2 statt v in % der lufttrocknen Stärke b u. s. w. zu setzen ist, ferner daß in der 5. Kolumne x_1 wegfallen muß.

Ausdehnung von Gelatine-Wassergemischen.

Einleitung.

Anschließend an die obigen Versuche über die spez. Gewichte der Gelatine-Wassermischungen habe ich die bisher noch nicht untersuchte Ausdehnung von Gelatine-Wassergemischen und diejenige von Kolophonium mit und ohne Terpentinölzusätze mit wachsender Temperatur untersucht und vor allem geprüft, ob bei dem Schmelzen plötzliche Volumenänderungen eintreten. Zunächst seien einige Angaben aus der Literatur über den Schmelzpunkt der Gelatine-Wassergemische mitgeteilt.

Da das Schmelzen bei den Gelatine-Wassergemischen nicht wie bei kristalloiden Körpern einen plötzlichen Übergang von dem festen zu dem flüssigen Aggregatzustand darstellt, sondern dieser Übergang in beiden Richtungen nur allmählich stattfindet, so ist weder der Schmelzpunkt, noch der ihm meist entsprechende Erstarrungspunkt durch eine fest bestimmte Temperatur gegeben. Da bei den verschiedenen Untersuchungen als Kriterien für den Eintritt des Erstarrungs- und des Verflüssigungspunktes verschiedene Merkmale zugrunde gelegt wurden, so sind die Angaben nur relative. Von W. Pauli und P. Rona[1]) wurde als Erstarrungspunkt die Temperatur ermittelt, bei der im Momente des Erstarrens ein Glasstab von der Substanz gerade noch festgehalten wurde.

W. Pascheles[2]) ließ ein Thermometer in das Gemisch eintauchen und bestimmte als Erstarrungspunkt die an diesem Thermometer abgelesene Temperatur, bei der es von dem

[1]) W. Pauli und P. Rona, Wien. Ber. **26**, 283. 1900. Pflügers Arch. **78**, 314. 1902.

[2]) W. Pascheles, Arch. f. d. ges. Physiol. **71**, 1. 1898.

Gemisch noch festgehalten wurde, und als Schmelzpunkt jene, bei der es gerade herausgezogen werden konnte.

Einwandfreier dürfte die Art und Weise sein, in der C. C. von der Heide[1]) den Schmelzpunkt gelatinöser Lösungen bestimmte. Er ließ Scheibchen von Gelatine-Wassergemischen in einer Flüssigkeit von gleichem spezifischen Gewichte schweben. Diese Flüssigkeit stellte er jeweilig durch Mischung von Petroleum und Chloroform her. Er erwärmte die Flüssigkeit, bis das Scheibchen eben zu einem kugeligen Tröpfchen schmolz. Diese Temperatur ist dann der Verflüssigungspunkt des Gemisches. Er fand, daß die Gemische einen um so höheren Verflüssigungspunkt besitzen, je längere Zeit nach dem Erstarren verstrichen ist.

Zahlreich sind Untersuchungen über den Einfluß von Salzzusätzen auf den Schmelzpunkt von Gelatinegemischen.

W. Pascheles[2]) fand, daß Chloride, Chlorate, Bromide, Jodide und Nitrate den Schmelzpunkt bezw. den Erstarrungspunkt herabsetzen. Nimmt die Konzentration zu, so wächst diese Herabsetzung anfangs langsamer, dann rascher. Dagegen erhöhen Zusätze von Sulfaten, Chromaten, Zitraten, Tartraten, Natriumazetat und Glyzerin den Schmelz- bezw. Erstarrungspunkt, und zwar entsprechend der obigen Reihenfolge im wachsenden Maße. Der Zusatz von Salzen vermag eine Änderung des Schmelzpunktes der gelatinösen Lösungen von fast 40° zu bewirken. So fand W. Pascheles, daß der Schmelzpunkt einer 10prozentigen Wassergelatine bei 29.6° liegt, setzt er aber KS $\left(\frac{n}{1}\right)$ hinzu, so liegt er bei 0,7°, während der Zusatz von K_2SO_4 $\left(\frac{n}{2}\right)$ den Schmelzpunkt bis auf 33,8° steigert.

Die Kationen wirken im allgemeinen schwächer nach der Reihe $Na > K$, NH_4, Mg. Doch ist der von ihnen bedingte Unterschied viel schwächer als bei den Anionen.

[1]) C. C. von der Heide, Münch. Diss. 1897.
[2]) W. Pascheles a. a. O.

Ähnliche Resultate erhielt auch B. D. Steele[1]) bei Herstellung der Indikatorgeles aus Gelatine-Wassergemischen mit Salzzusätzen zur Messung der Ionenwanderungsgeschwindigkeit. Er fand, daß der Einfluß der Salze auf den Schmelzpunkt des Gelatinegels von der Natur der Ionen abhängig ist. Die den Schmelzpunkt erniedrigende Wirkung wächst in folgenden Reihen:

Anionen: SO_4'', Cl', Br', NO_3', Cr_2O_7'', J'
Kationen: K', Ca'', Na', Cd'', Sr'', Mg''

W. Pauli und P. Rona[2]) untersuchten den Einfluß von Kristalloiden auf die Gelatinierung des Leims. Hierbei fanden sie wie Pascheles, daß die Gelatinierungstemperatur der gelatinösen Lösungen durch Sulfate, Zitrate, Tartrate, Harnstoff und Traubenzucker erhöht wird, während Chloride, Chlorate, Nitrate, Bromide und Jodide sie erniedrigen. Die Kationen beeinflussen die Lage des Erstarrungspunktes wenig. Bei Änderung der Gelatinekonzentration erfolgt eine Verschiebung des Erstarrungspunktes in derselben Richtung, wie sie bei Gelatinegemischen ohne Salzzusatz durch Änderung der Konzentration erfolgt. Setzt man mehrere Kristalloide zu, so ist die Gesamtwirkung gleich der algebraischen Summe der Wirkungen, die jedes Kristalloid für sich allein hervorrufen würde. Man kann so erreichen, daß der Erstarrungspunkt trotz des Zusatzes von Salzen unverändert bleibt, wenn man nur gegensinnig wirkende Kristalloide passend zusammenstellt.

Mehr noch wie die Feststellung, bei welcher Temperatur die wässerige Gelatinelösung mit oder ohne Salzzusätze erstarrt, war die Ermittelung des Zeitpunktes, bei dem nach ihrer Herstellung die Gelatinelösung gerade erstarrt, und überhaupt das Studium des Verlaufs des ganzen Erstarrungsprozesses der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. So wurde der Zeitpunkt ermittelt, bei dem Quecksilbertröpfen nicht mehr durch die betreffende Substanz fallen. C. Th.

[1]) B. D. Steele, Zeitschr. f. phys. Chem. 40, 689. 1902.
[2]) W. Pauli u. P. Rona a. a. O.

Moerner[1]) und später S. Levites[2]) bestimmten den Zeitpunkt, bei dem kein Ausfließen der koagulierten Substanz beim Stürzen eines Gefäßes eintritt. S. Levites fand, daß Sulfate von Na, NH_4, Ag und Zn den Gelatinierungsprozeß beschleunigen, die Chloride von Na, K, NH_4 ebenso die Bromide, Jodide, Rhodamide dieser Kationen, ferner Resorzin und Pyrogallol diesen Prozeß in die Länge ziehen.

Der Vollständigkeit halber sei darauf hingewiesen, daß P. v. Schröder[3]) den Erstarrungsprozeß der Gelatinelösungen verfolgt hat, indem er von der inneren Reibung ausging. Er bestimmte den Reibungskoeffizienten mittels der Strömung der Gelatinelösung in der Ostwaldschen Versuchsanordnung. Auch er setzte den Gelatinelösungen Salze zu und fand im wesentlichen dieselben Resultate wie die erwähnten Forscher. R. Reiger[4]) weist endlich nach, daß die Elastizität der Gelatinelösung zur Bestimmung des Reaktionsverlaufs bei der Koagulation dienen kann, und verwendet den Scherungsmodul zur Bestimmung der Koagulationsgeschwindigkeit. Dieser Methode bediente sich P. Lampe[5]) bei der Untersuchung über die Koagulationsgeschwindigkeit wässeriger Gelatinelösungen mit und ohne Salzzusätze. Er fand, daß Konzentration und Zusätze von Salzen und Säuren den Scherungsmodul beeinflussen, den Geschwindigkeitskoeffizienten aber fast gar nicht.

Über den Ausdehnungskoeffizienten der Stärke liegt eine Untersuchung von H. Rodewald[6]) vor. Er bestimmte den mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen 0° und 20° von Stärke mit verschiedenem Wassergehalt. Dazu brachte er sie in ein Pyknometer, bestimmte davon das Gewicht bei 0° und

[1]) C. Th. Moerner, Zeitschr. f. physiol. Chem. **28**, 53. 1899.

[2]) S. Levites, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 110. 1902. **35**, 253. 1903. **36**, 410. 1904.

[3]) P. v. Schröder, a. a. O.

[4]) R. Reiger, Sitzungsber. d. phys.-med. Soz. in Erl. **38**, 252. 1906.

[5]) P. Lampe, Erl. Diss. 1908.

[6]) H. Rodewald a. a. O.

füllte es bis zu einer Marke mit Petroleumäther auf. Bei 0° und 20° wog er das Pyknometer mit Inhalt. Aus diesen Gewichten läßt sich mit Berücksichtigung der Ausdehnung des Petroleumäthers und des Glases der mittlere Ausdehnungskoeffizient berechnen. In folgender Tabelle ist w der Wassergehalt der Stärke, β der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° und 20°.

w	0	10,23	19,19	41,50
β	$0{,}0_3 1037$	$0{,}0_3 1670$	$0{,}0_3 2356$	$0{,}0_3 3833$

Trägt man w als Abszisse, β als Ordinate in einem rechtwinkligen Koordinatensystem auf, so erhält man eine gerade Linie.

Eigene Versuche.

Beschreibung des Apparates.

Zu meinen Versuchen benützte ich zunächst Apparate wie sie H. Kopp[1]) und E. Wiedemann[2]) angegeben hatten, konnte aber wegen der Eigenart des zu untersuchenden Körpers nicht zu befriedigenden Ergebnissen gelangen. Ich verwandte nun ein Dilatometer, das im Anschluß an ein von E. Wiedemann[3]) benutztes konstruiert wurde. Ein 3,5 cm dicker und 22 cm langer Glaszylinder war mit einem zweimal durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Durch die eine Durchbohrung führte ein 1 qcm weites und 1,5 cm langes Rohr, an das oben eine Kapillare a angesetzt und durch den Hahn h_1 verschlossen ist. Oberhalb von h_1 befand sich ein Rohr b von ca. 1 qcm Weite und 10 cm Länge, das selbst wieder den Hahn h_2 trug. In die zweite Durchbohrung in dem Gummistopfen ist ein Kapillarrohr d mit einem Kapillarhahn h_3 und einem Kapillarschliff s geführt. Von d zweigte eine Kapillare e mit Hahn h_4 ab.

[1]) H. Kopp, Liebigs Ann. XCIII. 129. 1855.
[2]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 3, 237. 1878.
[3]) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17, 561. 1882.

W war ein dickwandiger Kolben, an dem 2 Röhren g und i ein- bezw. angeschmolzen waren. g reichte fast bis zu dem Boden der Flasche, der außerhalb befindliche Teil war nach unten umgebogen und konnte durch einen dickwandigen Kautschukschlauch f mit h_4 verbunden werden. An i ist ein Dreiweghahn mittels eines Kautschukschlauches angesetzt. Der Dreiweghahn verband den Apparat in der einen Stellung mit der Wasserstrahlpumpe, in der zweiten Stellung mit der Luft. In den Kapillarschliff s wurde das zu den Messungen dienende 0,71 bezw. 0,49 qmm weite Kapillarrohr k eingesetzt.

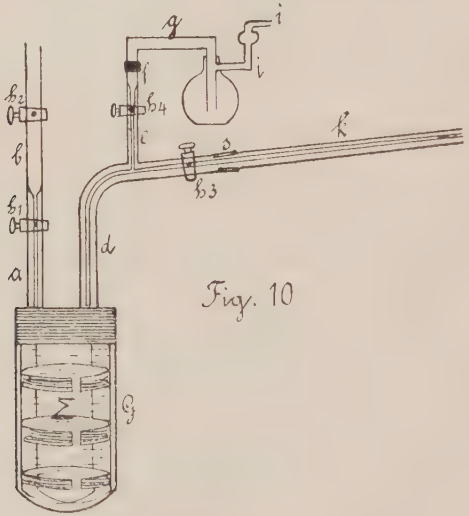


Fig. 10

Die Verschiebungen der dilatometrischen Flüssigkeit in dem Rohre k wurden an einer Spiegelskala abgelesen. Das ganze Dilatometer wurde in einen eisernen Topf von 32 cm Höhe und 25 cm mittleren Durchmesser gebracht. Durch die große Höhe wurde erreicht, daß die Temperatur in allen mittleren Schichten recht konstant war. Das Wasser wurde durch einen mit einem Elektromotor betriebenen Rührer gut gemischt. Daß der Wasserstand in dem Topfe durch Verdampfen sich nicht änderte, wurde durch Aufgießen von

flüssigem Paraffin vermieden und dadurch auch ein Abkühlen der Oberfläche durch das Verdampfen hintangehalten. Zur Feststellung der Temperatur diente ein in Zehntelgrade geteiltes Thermometer. Die Hundertstel von Graden wurden geschätzt. Die Ablesung wurde dadurch erleichtert, daß man hinter dasselbe eine Glasplatte aufstellte, die so mit Stanniol belegt war, daß nur ein der Breite des Thermometers entsprechender Raum frei blieb. Die Skala wurde während der Beobachtung durch eine Glühlampe, die hinter der Glasplatte angebracht war, beleuchtet und mit einem Fernrohr abgelesen.

Am nächsten hätte es gelegen, die zu untersuchenden Gelatine-Wassergemische und die später zu untersuchenden Kolophoniummischungen in das Gefäß G einzugießen und dann die Ausdehnungen zu bestimmen. Da aber wahrscheinlich diese Substanzen sich wie feste Körper verhalten, so hätten die Verschiebungen des Fadens nicht die ganze Volumenänderung angegeben, ein mehr oder weniger großer Teil von dieser hätte sich in Spannungen und Drucken auf die Glaswand geltend gemacht. Um diese Fehlerquellen zu vermeiden, die seinerzeit im Institut bei einer freilich nicht publizierten Arbeit von H. Eisenberg zu großen Schwierigkeiten Veranlassung gegeben hatten, wurde folgendermaßen verfahren:

Die Substanzen wurden in zylindrische Formen gegossen, deren Durchmesser um einige Millimeter geringer war als der von G, dabei war vor allem zu achten, daß die Gußstücke frei von Luftbläschen waren. Die erhaltenen Gußstücke Σ wurden in eine Vorrichtung Figur 11 eingesteckt. Drei geschlitzte Messingringe g, h, c, deren äußerer Durchmesser fast gleich demjenigen der Röhre G waren, waren durch vier dünne, hartgezogene Messingdrähte verbunden. Unten war an c, damit der Substanzzylinder Σ nicht auf dem Boden von G aufsaß, ein Kreuz aus gebogenen Drähten angelötet. Bei dieser Anordnung berührten die Gußstücke nirgends die Glaswände, waren überall umgeben von der Flüssigkeit, mit der das Dilatometer gefüllt war, und deren Volumen durch den ge-

ringen Abstand zwischen dem Zylinder Σ und der Glaswand ungefähr $^1/_4$ von dem der zu untersuchenden Substanz betrug. Durch dieses Drahtgestell A wurde auch erreicht, daß selbst,

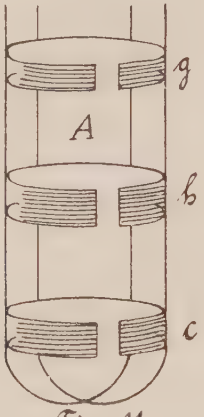


Fig. 11

nachdem die Substanz plastisch geworden war, sie nicht an die Wand anklebte.

Verwendung des Apparates.

Zunächst wurde W mit Paraffinöl zum Teil gefüllt, und dieses in W selbst luftfrei gemacht. Dazu wurde der Schlauch an g durch einen Glasstab verschlossen, i mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und W selbst in ein allmählich bis auf ca. 100° erhitztes Wasserbad gebracht. Durch häufiges Schütteln des Paraffinöls wurde das Entweichen der Luft wesentlich beschleunigt. Hierauf wurden die Gewichte des Messinggestelles A und des leeren Glasgefäßes G bestimmt, sowie das des letzteren, nachdem etwas luftfreies Paraffinöl eingegossen war. Dann wurde A mit dem hineingesetzten Substanzzylinder Σ in das Gefäß G eingebracht und das Ganze gewogen. Die Menge des Paraffinöls in G war so bemessen, daß Σ ganz von ihm bedeckt war. Hernach wurde der Kautschukstopfen mit den beiden Röhren

auf G aufgesetzt und durch Schnüre festgebunden. Um dies zu erleichtern, war der Rand von G stark umgebogen. G wurde in ein Wasserbad gebracht und die Verbindung von h_4 und W hergestellt. h_2 und h_3 geschlossen, h_1 geöffnet. Sodann wurde i mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und evakuiert. Dadurch entstand in G über dem Paraffinöl ein luftverdünnter Raum, in den auch die eventuell am Messinggestell A und am Substanzzylinder Σ noch anhaftenden Luftbläschen entwichen. Nach einiger Zeit wurde die Wasserstrahlpumpe abgestellt und durch Drehung des Dreiweghahnes mit der Luft verbunden. Der Luftdruck trieb das Paraffinöl aus W nach G. Um zu vermeiden, daß aus dem Gelatine-Wassergemisch Wasser entweicht, wurde nicht vollständig ausgepumpt; die noch vorhandene Luft wurde durch das eindringende Paraffinöl in das Rohr a und durch den Hahn h_1 nach b getrieben. Nachdem auch b zum Teil mit Paraffinöl gefüllt war, wurde h_1 geschlossen; so wurde erreicht, daß sich in dem ganzen Apparat keine Luftblase befand. Dann wurde in den Schliff s das Kapillarrohr k eingesetzt und h_3 geöffnet. Durch Einblasen in i wurde das Paraffinöl in k bis zu einer passenden Stelle getrieben. Nachdem der Apparat eine Nacht im Wasserbad gestanden war, wurde das Bad auf die tiefste zu verwendende Temperatur gebracht und dabei durch h_4 Paraffinöl nachgezogen. Endlich wurde das Thermometer in das Bad eingesetzt, h_4 geschlossen und die Skala angebracht.

Bei der tiefsten Temperatur wurde zunächst so lange gewartet, bis ein konstanter Stand des Fadens erreicht war und dann abgelesen. Dann wurde langsam um etwa je 5 Grad erwärmt und die entsprechenden Ablesungen angestellt.

Besondere Versuche dienten dazu, zu ermitteln, wie lange es dauerte, bis bei konstant gehaltener Temperatur des Bades die innersten Teile der Gelatine-Wassergemische bezw. des Kolophoniums die Temperatur des Bades angenommen hatten. Dies muß ziemlich lange dauern, da nicht wie bei Flüssigkeiten Konvektionsströme auftreten. Zu dieser Bestimmung diente folgender Apparat.

(Figur 12). Von einem Eisen-Konstantan-Thermoelement befand sich die eine Lötstelle in der Mitte eines Reagenzglases von denselben Dimensionen wie die der Gußformen, die zweite in derselben Höhe an der äußeren Wand des Reagenzglases. Der Draht war durch einen Ansatz am unteren Ende des Reagenzglases isoliert geführt. An die beiden Enden des Thermoelementes waren Kupferdrähte angelötet. Diese Lötstellen wurden isoliert in ein mit Paraffinöl gefülltes Gefäß K geführt, das auf konstanter Temperatur gehalten wurde.

In den Stromkreis war ein Galvanometer eingeschaltet. Zunächst wurde das Glas G mit der Gelatine längere Zeit in

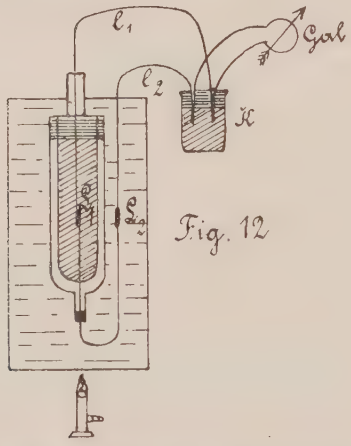


Fig. 12

einer Umgebung von konstanter Temperatur gehalten, unterdessen das Wasserbad W auf eine um 5° höhere Temperatur erhitzt und dann konstant gehalten; hierauf wurde G plötzlich in W getaucht. Der dabei auftretende Ausschlag betrug 125 Skalenteile. Nach 48 Minuten betrug der Ausschlag weniger als $^1/_2$ Skalenteil, also war die Temperaturdifferenz zwischen dem mittlersten Teile der Gelatine und dem Wasserbad $< {}^1/_{50}{}^0$. Ich konnte also ganz sicher sein, daß, wenn von der Anfangstemperatur langsam die Temperatur um 5° gesteigert und dann 1 Stunde auf der höheren Temperatur gehalten wurde, ein genügender Temperaturausgleich stattgefunden hatte.

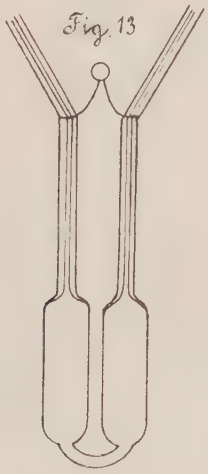
In der gleichen Weise bestimmte ich für meine Versuche über Kolophonium die Zeit, die verstreicht, bis die innerste Schicht eines Kolophoniumzylinders von den früher angegebenen Dimensionen die um 5° höhere Temperatur des umgebenden Wasserbades angenommen hat. Nach 62 Minuten zeigte das Galvanometer nicht mehr einen merklichen Ausschlag.

Da die Ausdehnungen der Gelatine und des Paraffinöls zusammen zu groß waren, als daß das Volumen der Kapillarröhre ausgereicht hätte, um die bei der Erwärmung aus dem Gefäß G verdrängte Flüssigkeitsmenge aufzunehmen, so mußte nach einer Temperatursteigerung um 5—6° stets der Fadenmeniskus an den Anfangspunkt der Skala zurückgezogen werden. Dies geschah durch Saugen an dem Hahn (h_4 siehe Figur 10). Durch sorgfältiges Arbeiten wurde dafür gesorgt, daß keine merklichen Flüssigkeitsmengen an den Innenwänden der Kapillare hängen blieben.

Messungen.

Zunächst wurde der Ausdehnungskoeffizient des benutzten Paraffinöls bestimmt. Da dieses keine chemisch wohl definierte Flüssigkeit ist, so beschaffte ich mir von ihm eine größere Menge. Zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten diente ein Sprengelsches Pyknometer von beistehender Form.

Fig. 13



Die langen Kapillaren gestatteten die weiten Teile des Gefäßes tief in das Wasserbad einzutauchen, dadurch hatte die Flüssigkeit in ihnen die vom Thermometer angezeigte Temperatur des Wasserbades. Das Pyknometer faßte rund 10 ccm. Aus den Messungen ergaben sich die auf Wasser von 4° reduzierten spez. Volumina v_s für verschiedene Temperaturen t, die in nachstehender Tabelle enthalten sind.

Tabelle 8.

t	1,2	7,5	13,6	19,4	25,9	31,3
v_s	1,1304	1,1367	1,1417	1,1463	1,1516	1,1560
t	37,2	43,2	49,1	61,0	67,1	
v_s	1,1610	1,1662	1,1711	1,1811	1,1864	

Aus den obigen Zahlen ergibt sich bei der erreichten Genauigkeit der Ausdehnungskoeffizient in dem benutzten Temperaturintervall nahezu als ein konstanter. Für den mittleren Ausdehnungskoeffizient bezogen auf $v_0 = 1$ ergibt sich: 0,000737, nahe übereinstimmend mit den Werten anderer Beobachter.

Die durch die Erwärmung bewirkte Verschiebung des Flüssigkeitsmeniskus in der Kapillare (s. Fig. 10) rührte von der Ausdehnung der Substanz, des im Gefäß G enthaltenden Paraffinöls, des Messinggestelles (s. Fig. 11), des aufgesetzten Gummipfropfens sowie des Glasgefäßes her. Die Ausdehnung der zu untersuchenden Substanz bei der Temperaturerhöhung um 5° erhielt man, wenn man die beobachtete Ausdehnung, Verschiebung des Fadens in K, multiplizierte mit dem Querschnitt der Kapillare = 0,49 qmm, zu diesem Produkt die Volumenzunahme des Glases innerhalb dieses Temperaturintervalles addierte und dann die Volumenzunahme des Paraffinöls, des Messinggestelles und des Gummistopfens subtrahierte. Die beiden letzten Größen konnten vernachlässigt werden, da nur ein kleiner Teil des Gummistopfens in das Gefäß G eingesetzt war, das Messinggestell aber nur mit 0,2% an der

Gesamtausdehnung teilnahm. Das Volumen des Paraffinöls wurde durch Wägung bei einer bestimmten Temperatur erhalten.

Zu berücksichtigen war, daß die Flüssigkeit in der Kapillare nicht die Temperatur t des Wasserbades hatte, sondern sich auf die der umgebenden Luft abkühlte, deren Temperatur t_o bei jeder Ablesung mitbestimmt wurde.

Bei der Anbringung der Korrektion wurde folgendermaßen verfahren:

Es seien l_1, l_2, l_3 . . . . l_n, die bei der Erwärmung von t_1 auf t_2, von t_2 auf t_3, ... von t_n auf t_{n+1} beobachteten Verschiebungen des Fadenendes bei den Temperaturen ϑ_1, ϑ_2 . . . . ϑ_n der umgebenden Luft. Diese Verschiebungen (bezw. die ihnen entsprechenden Volumenänderungen) mußten auf die Temperaturen des Bades t_2, ... t_{n+1} reduziert werden. Es ergaben sich für l_1, l_2 . . . . die Werte:

$$l_1 \frac{1+\alpha t_2}{1+\alpha\vartheta_1}; (l_1+l_2) \frac{1+\alpha t_3}{1+\alpha\vartheta_2}, \ldots . \sum_1^n l_i \frac{1+\alpha t_{n+1}}{1+\alpha\vartheta_n}.$$

Bei den im Sommer angestellten Versuchen, bei denen die Lufttemperatur nur wenig schwankte, konnte der Mittelwert von ϑ_1, ... $\vartheta_n = \vartheta$ genommen und mit ihm gerechnet werden. Diese Vernachlässigungen konnten bei den im Winter angestellten Versuchen nicht gemacht werden und es mußte mit den Werten ϑ_1, ... gerechnet werden. Dabei war noch zu berücksichtigen, daß die Längen l auf die der jeweiligen Lufttemperatur entsprechenden Werte reduziert werden mußten.

Besondere Versuche wurden angestellt, um zu ermitteln, ob eine Korrektion der Temperatur wegen des herausragenden Fadens des Thermometers nötig war. Für mich handelte es sich vor allem, die Volumenänderungen zu bestimmen, die einer Temperaturdifferenz von je 5° entsprächen. Für diese hätte die Korrektion etwa 0,02° betragen, die gegen die übrigen Fehlerquellen verschwand. Für die Maximaltemperatur wäre die Korrektion 0,5° gewesen, so daß statt des Volumens bei 80° das bei 80,5° beobachtet wurde. Die dadurch entstehenden Fehler konnten

vernachlässigt werden, da ja die Galatine und das Kolophonium keine absolut fest definierten Substanzen sind und für solche so genaue, absolute Angaben keinen Wert haben.

Den Ausdehnungskoeffizienten im Temperaturintervall t_1—t_2 berechnete ich nach der Formel:

$$\alpha = \frac{v_2 - v_1}{v_0 (t_2 - t_1)},$$

wobei v_0, v_1, v_2 die Volumina bei den Temperaturen 0^0, $t_1{}^0$ und $t_2{}^0$ sind. Aus dem Gewichte des Substanzzylinders und seinem spez. Gewicht bei einer bestimmten Temperatur konnte sein Volumen bei dieser Temperatur ermittelt werden. Durch Extrapolation wurde dann v_0 berechnet.

Der Prozentgehalt der Gelatine-Wassergemische an Gelatine wurde aus dem spez. Gewicht ermittelt. Daraus ergab sich das Volumen von 100 g des Gemisches und aus der Fig. 6 der zu diesem Volumen gehörige Prozentgehalt.

In den folgenden Tabellen bedeutet:

p den Prozentgehalt d. Gelatine-Wassergemisches an Gelatine
s das spez. Gewicht „ „ „
V_0 das Volumen „ „ „ bei 0^0
v_0 „ „ des Paraffinöls im Dilatometer bei 0^0.

In Tabelle 9 bedeutet t_1 die Anfangs-, t_2 die Endtemperatur eines Intervalles, innerhalb dessen die Verschiebung „1“ des Fadenendes in der Kapillare abgelesen wurde, t_0 die Temperatur der umgebenden Luft während der Ablesung von t_2; α der nach obiger Formel berechnete Ausdehnungskoeffizient in dem Intervall t_1—t_2, t_m die mittlere Temperatur in diesem Intervall.

Die Tabellen 10 u. ff. enthalten nur α und t_m auf $^1/_{10}$ Grad abgerundet.

In den Figuren ist der Zusammenhang zwischen t_m und α graphisch dargestellt. Dazu wurden in einem rechtwinkligen Koordinatensystem t_m als Abszissen, α als Ordinaten aufgetragen.

Tabelle 9. (S. Fig. 14.)

$p = 33{,}9$; $s_2^0 = 1{,}124$.
$V_0 = 108{,}638$ ccm; $v_0 = 45{,}674$ ccm.

t_1	t_2	t_0	l	$\alpha\ 10^6$	t_m
4,68	10,37	11,4	737	303	7,52
10,39	15,06	11,3	640	340	12,72
15,20	20,52	11,2	792	399	17,86
20,54	26,35	19,9	977	488	23,44
26,37	31,88	18,2	984	548	29,12
31,88	36,12	17,0	731	525	34,00
36,12	41,23	14,5	885	539	38,67
41,25	46,64	14,0	965	564	43,95
46,64	52,39	13,7	1030	573	49,51
52,40	57,80	13,5	1002	610	55,10
57,78	63,49	13,2	1084	634	60,63
63,51	69,17	13,0	1088	657	65,84
69,18	74,77	12,5	1106	691	71,97

Zwischen 36,12° und 41,25° trat der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand ein.

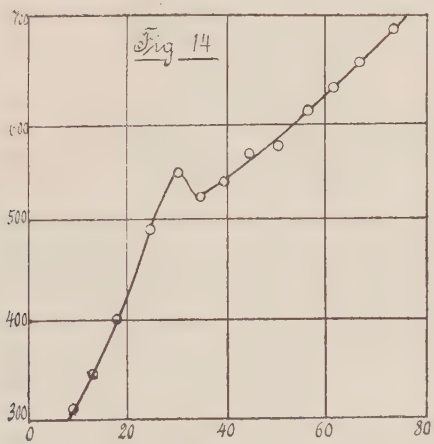


Tabelle 10. (S. Fig. 15.)

$p = 27{,}9$; $s = 1{,}098$.

$V_0 = 116{,}263$ ccm; $v_0 = 30{,}884$ ccm.

t_m	3,3	8,6	13,8	19,1	24,3	30,4	36,2
$\alpha\ 10^6$	183	349	365	379	519	581	570
t_m	41,6	47,0	52,2	59,3	63,8	69,0	75,2
$\alpha\ 10^6$	583	613	644	682	674	765	780

Zwischen 33,8° und 38,6° trat der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand ein.

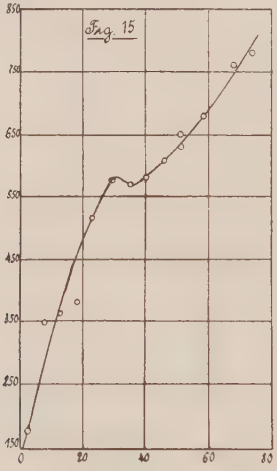


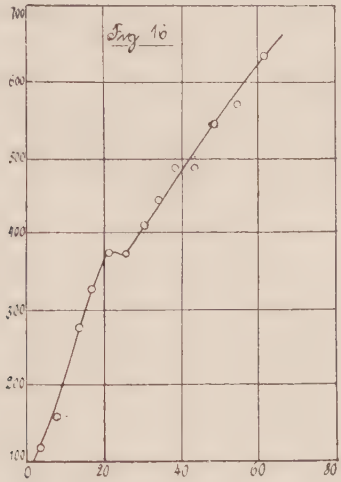
Tabelle 11. (S. Fig. 16.)

$p = 11{,}4$; $s = 1{,}037$.

$V_0 = 107{,}293$ ccm; $v_0 = 33{,}675$ ccm.

t_m	2,9	8,3	13,5	17,3	21,5	26,6	30,9
$\alpha\ 10^6$	118	160	277	324	373	367	418
t_m	34,9	39,0	44,4	50,2	55,9	62,0	
$\alpha\ 10^6$	445	484	483	547	566	632	

Zwischen 29,1° und 32,7° trat der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand ein.



Gemische mit Zusätzen von Glyzerin.

Bei den folgenden zwei Versuchen wurde einem flüssigen Gelatine-Wassergemische von p % Gelatinegehalt p′ % Glyzerin vom spez. Gew. 1,228 — also selbst 13,6 % Wasser enthaltend[1]) — zugesetzt, das ganze Gemisch tüchtig verrührt und in die notwendigen Formen gegossen.

Tabelle 12. (S. Fig. 17.)

$p = 20$; $p' = 67{,}5$; $s = 1{,}134$.
$V_0 = 107{,}452$ ccm; $v_0 = 43{,}937$ ccm.

t_m	9,2	15,0	21,0	27,0	33,1	38,6	44,1
$\alpha\ 10^6$	513	545	592	652	704	713	699
t_m	49,5	54,8	60,1	65,2	70,3	75,2	80,1
$\alpha\ 10^6$	728	755	784	823	884	878	938

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen 1905. 366.

Zwischen 30,3° und 35,9° trat der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand ein.

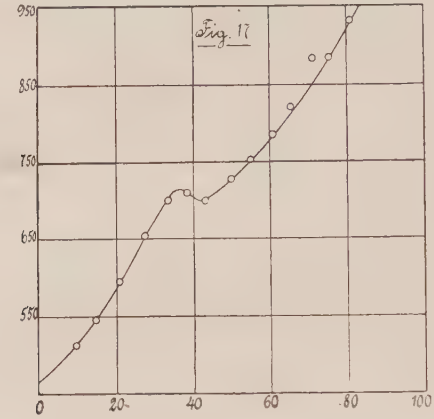


Tabelle 13. (S. Fig. 18.)

$p = 27{,}9$; $p' = 71{,}5$; $s = 1{,}150$.
$V_0 = 114{,}751$ ccm; $v_0 = 33{,}401$ ccm.

t_m	2,8	7,9	13,0	17,8	23,5	29,1	34,3
$\alpha\ 10^6$	487	527	569	574	612	710	761
t_m	39,8	45,1	49,5	55,2	61,6	67,3	73,2
$\alpha\ 10^6$	743	727	735	735	776	788	840
t_m	79,6	85,4	91,0				
$\alpha\ 10^6$	854	850	934				

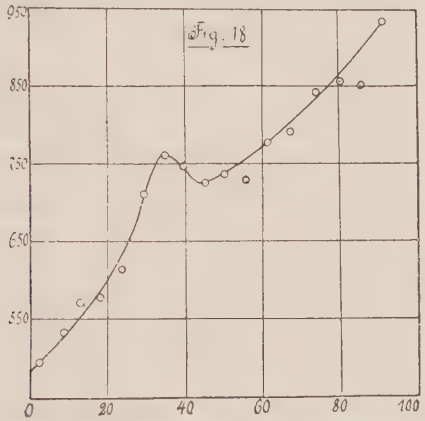
Zwischen 37,2° und 42,5° trat der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand ein.

Resultate.

Aus den Tabellen wie aus den Kurven ergibt sich, daß die Ausdehnungskoeffizienten der Gelatine-Wassergemische erst ziemlich schnell zunehmen bis zu einem Maximum, dann

fallen und ein Minimum erreichen, um dann wieder, wenn auch langsamer als anfangs, anzusteigen. Diese Maxima und Minima sind bei höheren Prozentgehalten ausgeprägter wie bei den geringeren und werden wohl bei Gemischen mit nur einigen Prozenten Gelatine in einen Wendepunkt zusammenrücken. Die Maxima der Ausdehnungskoeffizienten rücken mit steigendem Prozentgehalt an Gelatine, wenn auch nur wenig, zu höheren Temperaturen.

Bei Zusätzen von Glyzerin zu den Gelatine-Wassergemischen treten ganz analoge Verhältnisse auf, nur sind die Ausdehnungskoeffizienten größer und die Maxima und Minima stärker ausgeprägt und entsprechen höheren Temperaturen.



Dieses Verhalten der Gelatine-Wassergemische weist darauf hin, daß sie stehen zwischen den Körpern, die beim Schmelzen eine plötzliche Volumenvergrößerung erfahren, und zwischen Stoffen wie Stearin, die vor dem Schmelzen eine Volumenverminderung zeigen.

Das Sinken und die darauf folgenden Minima, die ja in den Temperaturintervallen liegen, in denen sich der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand vollzieht, lassen vermuten, daß beim Schmelzen tiefeingreifende Umlagerungen vor sich gehen, auf die andere Versuche bis jetzt noch nicht hingewiesen haben.

Kolophonium.

Herstellung.

Ich bestimmte ferner die Ausdehnungskoeffizienten von Kolophonium ohne und mit Zusätzen von Terpentinöl. Zu den Versuchen benützte ich Terpentinöl vom spez. Gewicht 0,887 und reinstes Kolophonium des Handels vom spez. Gewicht 1,084 aus der chemischen Fabrik E. Merk in Darmstadt. Die Messungen wurden in derselben Weise wie bei den Gelatine-Wassergemischen angestellt, nur benutzte ich luftfreies, destilliertes Wasser als dilatometrische Flüssigkeit. Zur Herstellung der Substanzzylinder Σ (s. Fig. 10) schmolz ich, um den Einfluß von Luft zu vermeiden, größere Stücke Kolophonium in einer Porzellanschale, die sich in einem langsam erwärmten Trockenofen befand. Die flüssige Substanz rührte ich tüchtig um und goß sie zunächst in einen starkwandigen Pappzylinder, dessen Radius um einige Millimeter kleiner war als der des Gefäßes G. (S. Fig. 10.)

Da das Entfernen der Papphülse von dem Kolophonium umständlich war, stellte ich mir eine andere Gußform folgendermaßen her. Ein Messingrohr schnitt ich längs einer Mantellinie in zwei gleiche Hälften, die an der einen Schnittlinie durch zwei Scharniere verbunden wurden. Durch Drahtringe wurde das Rohr zusammengehalten. An dem einen Ende war das Rohr durch eine aufschraubbare Kapsel verschlossen. Das Innere des Messingrohres war durch eine Papierrolle ausgekleidet, damit das warme Kolophonium an den Metallwänden nicht anklebte. War das eingegossene Kolophonium erstarrt, so wurden von dem Rohre die Drahtringe entfernt, dieses aufgeklappt, und der Kolophoniumzylinder rausgenommen. Da beim Eingießen in die Form Luftbläschen mitgerissen wurden, wurde die Gußform mit Inhalt längere Zeit in einem Wasser- bezw. Luftbad bei höherer Temperatur gelassen. Die Luftbläschen stiegen allmählich empor und konnten so entfernt werden. Bei Zylindern aus reinem Kolophonium gelang es nicht, auch die kleinsten Luftbläschen zu entfernen. Da-

durch wurden Messungen bei höherer Temperatur unmöglich gemacht.

Zur Bestimmung des spez. Gewichtes wurden jedesmal mit dem Zylinder zugleich kleine Würfel gegossen. Das spez. Gewicht erhielt ich durch Wägung in Luft und in destilliertem, luftfreien Wasser.

Um Kolophonium mit Zusätzen von Terpentinöl zu erhalten, wurde eine abgewogene Menge Kolophonium zusammen mit einer bestimmten Menge Terpentinöl in der Porzellanschale geschmolzen und das Gemisch tüchtig umgerührt.

Kontraktion. Bevor ich die Versuche über die Ausdehnungskoeffizienten mitteile, möchte ich darauf hinweisen, daß bei der Mischung von Kolophonium mit Terpentinöl eine Kontraktion eintritt. Diese wurde in der schon früher beschriebenen Weise berechnet. Die gefundenen Werte enthält die folgende Tabelle, in der die Größen s, $V_{gef.}$, $V_{ber.}$ d, γ_1, γ_2 die frühere Bedeutung (s. S. 28) haben. p bedeutet hier den Prozentgehalt an Terpentinöl.

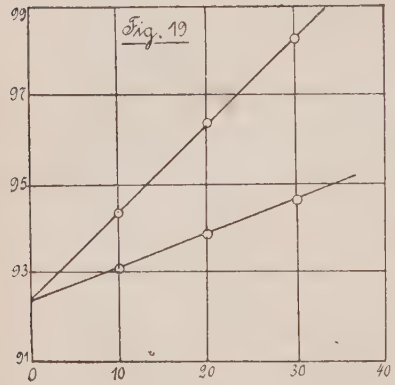
Tabelle 14.

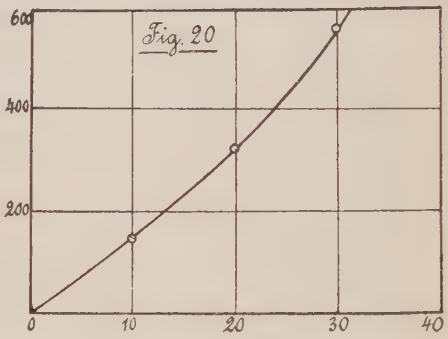
p	s	$V_{ber.}$	$V_{gef.}$	d	γ_1	γ_2
0	1,084	92,23	92,23	—	—	—
10	1,075	94,30	93,05	1,25	0,111	0,0151
20	1,065	96,35	93,85	2,50	0,111	0,0339
30	1,057	98,41	94,58	3,83	0,113	0,0593

Nach den Zahlen der 3. und 4. Kolumne sind die Kurven in Fig. 19 gezeichnet. Als Abszisse ist der Prozentgehalt an Terpentinöl, als Ordinaten die berechneten bezw. gefundenen Volumina aufgetragen.

Die Kurven sind Gerade, woraus sich dieselben Schlußfolgerungen ergeben, wie schon früher bei der Gelatine und der Stärke. Angenommen, nur das Terpentinöl wird kontrahiert, so ist die Kontraktion auf die Volumeneinheit be-

zogen von dem Prozentgehalt unabhängig. Die Kontraktion γ_2 auf die Volumeneinheit des Kolophoniums bezogen wächst mit abnehmendem Prozentgehalt an Kolophonium nach einer gleichseitigen Hyperbel. (S. Fig. 20.)





Messungen.

Die Ausdehnungskoeffizienten wurden in der schon früher beschriebenen Weise berechnet. Zur Bestimmung der Ausdehnung des Wassers wurde sein Gewicht zu Beginn des Versuches ermittelt und dann sein Volumen bei den einzelnen Temperaturen mit Hilfe der spez. Volumina des Wassers bei den verschiedenen Temperaturen berechnet. Die spez. Volumina wurden der Tabelle aus Kohlrauschs Lehrbuch entnommen.

In den folgenden Tabellen bedeutet: p den Prozentgehalt an Terpentinöl, das dem Kolophonium zugesetzt wurde, V_0 das Volumen der Substanz, v_0 das Volumen der dilatometrischen Flüssigkeit (Wasser) bei 0^0, t_m den Mittelwert zweier um ungefähr 5^0 abstehenden Temperaturen auf $^1/_{10}{}^0$ abgerundet, α den dazu gehörigen Ausdehnungskoeffizienten.

Der Zusammenhang zwischen Ausdehnungskoeffizient und Temperatur ist in den Kurven graphisch dargestellt; dazu wurde die Temperatur als Abszisse, der zugehörige Ausdehnungskoeffizient als Ordinate abgetragen.

[1]) Kohlrausch, Lehrbuch d. prakt. Phys. Anh. Tab. 4. 1901.

Tabelle 15. (S. Fig. 21.)

$p = 0$; $s = 1{,}087$.
$V_0 = 116{,}482$ ccm; $v_0 = 39{,}764$ ccm.

t_m	16,7	23,3	29,7	35,8	41,3	47,0	52,7
$\alpha\ 10^6$	258	328	602	660	621	624	628
t_m	58,6	64,4	70,2	76,0	78,4	83,3	88,5
$\alpha\ 10^6$	614	638	633	633	641	670	663

Der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand fand zwischen 61,5° und 67,2° statt.

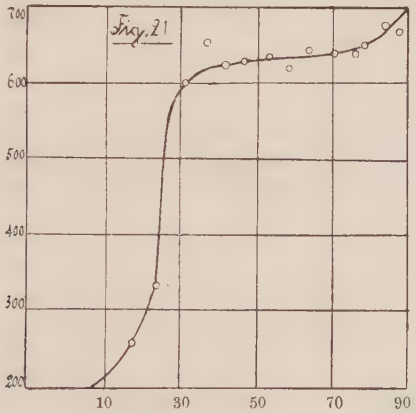


Tabelle 16. (S. Fig. 21 a.)

$p = 0$; $s = 1{,}087$.
$V_0 = 102{,}925$ ccm; $v_0 = 62{,}047$ ccm.

t_m	12,5	17,4	22,5	27,3	33,0	37,9	43,5	
$\alpha\ 10^6$	229	228	358	576	598	609	615	
t_m	49,3	55,1	60,5	66,0	71,8	77,4	82,9	87,8
$\alpha\ 10^6$	608	624	627	630	638	638	679	710

Zwischen 63,1° und 68,9° fand der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand statt.

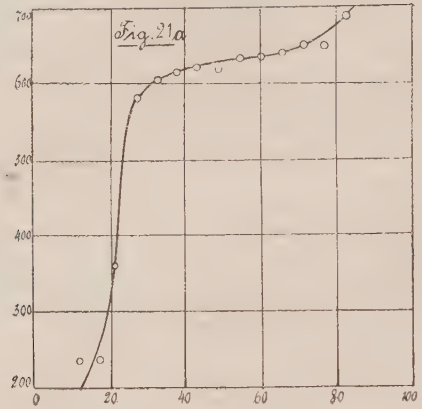


Tabelle 17. (S. Fig. 22.)

$p = 10$; $s = 1{,}075$.
$V_0 = 99{,}850$ ccm; $v_0 = 54{,}124$ ccm.

t_m	11,7	17,3	23,5	29,9	35,6	40,8	46,7
$\alpha\ 10^6$	538	633	598	621	628	634	623
t_m	53,1	59,2	65,4	70,7	76,0	81,4	
$\alpha\ 10^6$	632	643	627	649	672	701	

Zwischen 56,2° und 62,3° fand der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand statt.

Tabelle 18. (S. Fig. 22.)

$p = 20$; $s = 1{,}065$.
$V_0 = 105{,}917$ ccm; $v_0 = 65{,}480$ ccm.

t_m	15,0	20,8	26,9	32,1	37,4	43,2	48,7
$\alpha\ 10^6$	608	632	644	631	647	676	653
t_m	54,3	59,8	64,6	70,1	74,6	79,7	
$\alpha\ 10^6$	651	649	673	681	655	723	

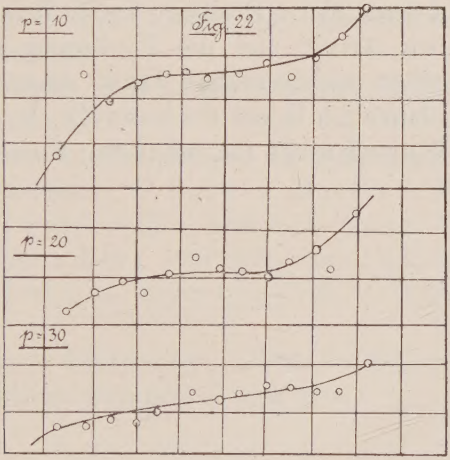
Zwischen 51,5° und 57,1° fand der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand statt.

Tabelle 19. (S. Fig. 22.)

p = 30; s = 1,057.
V_0 = 97,720 ccm; v_0 = 71,509 ccm.

t_m	12,5	18,5	24,5	30,3	36,1	42,2	48,1
$\alpha\ 10^6$	643	642	650	643	655	693	669
t_m	53,9	59,7	65,2	70,5	76,0	81,4	
$\alpha\ 10^6$	680	688	685	674	675	712	

Zwischen 39,2° und 45,2° vollzog sich der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand.



Resultate.

Aus den Tabellen wie aus den Kurven ergibt sich: 1. daß der Ausdehnungskoeffizient des Kolophoniums ohne Terpentinölzusatz mit steigender Temperatur erst sehr schnell ansteigt, dann, wenn das Kolophonium allmählich weich und plastisch wird, nur ganz langsam weiter steigt, um schließlich, wenn

das Kolophonium flüssig geworden, wieder schneller anzuwachsen. Für die zwei mit reinem Kolophonium angestellten Versuche stimmen Kurven und Tabellen gut überein.

2. Bei Zusätzen von relativ wenig Terpentinöl werden mit steigendem Prozentgehalt die beiden steil ansteigenden Äste flacher, um bei Gemischen mit 30 % Terpentinöl in eine Kurve mit schwacher Inflexion in der Mitte überzugehen.

3. Die Ausdehnungskoeffizienten nehmen mit wachsendem Prozentgehalt an Terpentinöl zu.

4. Sei darauf hingewiesen, daß mit steigendem Prozentgehalt an Terpentinöl das Intervall, innerhalb dessen der Übergang von dem festen in den flüssigen Zustand erfolgt, tieferen Temperaturen entspricht.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. E. Wiedemann für die Anregung zur Arbeit und die Förderung während der Ausführung meinen tiefstgefühlten Dank auszusprechen. In gleicher Weise danke ich Herrn Professor Dr. R. Reiger und Herrn Dr. J. Würschmidt für zahlreiche Ratschläge.

Lebenslauf.

Ich, Josef Frank, bin den 30. Juni 1881 in Regensburg geboren als Sohn des Wagenfabrikanten Johann † und Minna Frank † (geb. Schweiger), bin bayerischer Staatsangehöriger, katholischer Konfession. Nach Besuch der Volksschule zu Regensburg trat ich 1892 daselbst in das Neue Gymnasium ein, das ich 1901 absolvierte. 1901—1905 studierte ich Mathematik und Physik an der Universität München, zugleich war ich Hörer des Polytechnikums. 1904 bestand ich den ersten, 1905 den zweiten Abschnitt der Prüfung für Mathematik und Physik 1908 bezog ich abermals die Universität, um mich dem Studium der Physik zu widmen und arbeitete im physikalischen Institute in Erlangen bei Herrn Professor E. Wiedemann. Seit 1. Sept. 1910 bin ich am genannten Institut II. Assistent.

In den Jahren 1909 u. 1910 wurde vorliegende Arbeit im Institut ausgeführt.

Ich besuchte die Vorlesungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten: v. Baeyer, Bauer, v. Braunmühl, Burmester, Doehlemann, Göttler, Lenk, Lindemann, v. Müller, Noether, Pringsheim, Ranke, Reiger, v. Riezler, Röntgen, Schmidt, Voß, v. Weber, Wiedemann.

Allen Herren Professoren, deren Vorlesungen ich hörte, spreche ich meinen wärmsten Dank aus.